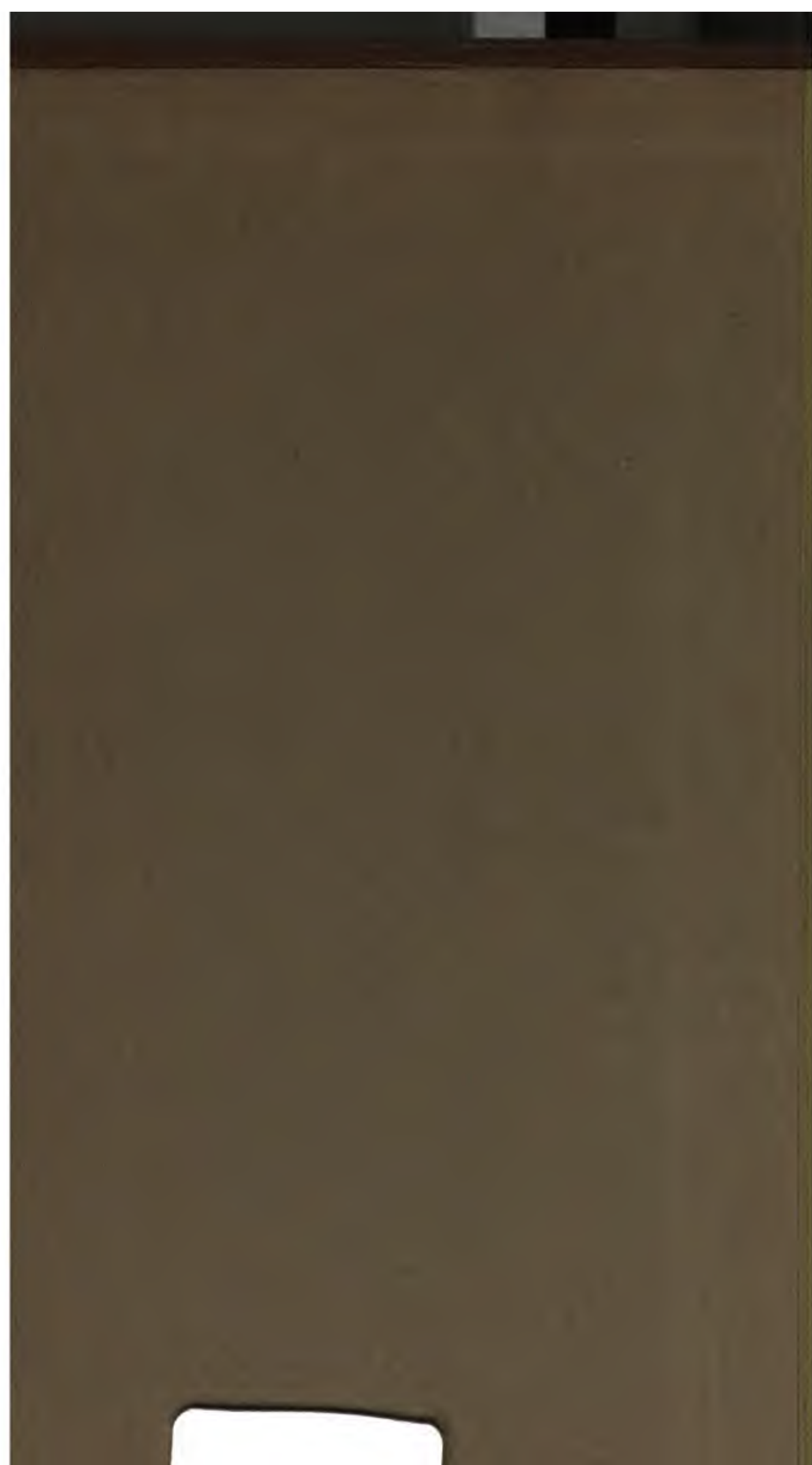






Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1882.

Giessen.
J. Ricker'sche Buchhandlung.
1884.

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

A. Bornträger, A. Elsas, E. Erdmann, C. Hell,
H. Klinger, E. Ludwig, A. Naumann, F. Nies,
H. Salkowski, G. Schultz

herausgegeben von

F. Fittica.

Für 1882.

I.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1884.


ASTOR LIBRARY
SEP
30
1887
NEW YORK

Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften ist bearbeitet worden:

die Zusammenstellung der Literatur von Dr. Fittica;

die allgemeine und physikalische Chemie von Dr. Fittica (allgemeine theoretisch-chemische Untersuchungen), Prof. Naumann (thermisch-chemische Untersuchungen), Dr. Elsas und Prof. Feufsner (elektrisch-, magnetisch- und optisch-chemische Untersuchungen);

die anorganische Chemie von Prof. Hell;

die organische Chemie von Dr. Klinger (Allgemeines, Cyanverbindungen, Nitrile, Cyanamid, Harnstoffe, Harnsäure), Dr. Fittica (Kohlenwasserstoffe, Halogenverbindungen, Nitroverbindungen, Amine der Fettreihe), Dr. Bornträger (aromatische Amine, Diazo- und Azoverbindungen), Dr. Fittica (Alkohole, Phenole), Dr. Klinger

(Aldehyde, Ketone, Campher, Chinone), Prof. Salkowski (Säuren und Säureamide), Dr. Bornträger (Sulfosäuren, Organometallverbindungen, organische Phosphor- und Arsenverbindungen), Dr. Klinger (Alkaloïde, Kohlenhydrate, Glycoside), Prof. Ludwig (Eiweißkörper, Pflanzenchemie, Thierchemie), Dr. Bornträger (Gährung und Fermente);

die analytische Chemie von Dr. Erdmann;

die technische Chemie von Dr. Schultz;

die Mineralogie und chemische Geologie von Prof. Nies.

F. Fittica.

Am 19. April 1882 ist der Naturforscher Charles Darwin (geb. 12. Febr. 1809), im Jahre 1882 sind ferner aus der Reihe der Lebenden folgende Chemiker ausgeschieden:

A. A. Bussy (gest. Jan. 1882, 89 Jahre alt), D. Campbell (gest. 12. Mai 1882, 64 Jahre alt), Sir Rob. Christison (geb. 1797, gest. Jan. 1882), J. W. Draper (gest. Jan. 1882, 72 Jahre alt), B. J. Grosjean (gest. August 1882), W. Stanley Jevons (geb. 1. Sept. 1835, gest. 13. August 1882), C. v. Mann (geb. 6. April 1811, gest. 12. Nov. 1882), F. Wöhler (geb. 31. Juli 1800, gest. 23. Sept. 1882), C. Clemm, A Freire Marreco, F. Riese, L. Roesch, F. Wilkens.

Inhaltsverzeichnifs.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde:

Allgemeine theoretisch- und physikalisch-chemische Untersuchungen:

Elektrisch-chemische Untersuchungen:

Anorganische Chemie.

Vorlesungsversuche:

Metalloïde:

Metalle:

Organische Chemie.

Allgemeines:

Cyanverbindungen und Verwandtes:

Amine der Fettreihe:

Aromatische Amine:

Diazo- und Azoverbindungen; Indigo:

Aromatische Alkohole:

Phenole:

Campher und Verwandtes :

Chinone :

Sulfosäuren der Fettreihe:

Sulfosäuren der aromatischen Reihe:

Organometallverbindungen:

Organische Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen:

Alkaloïde; Bitterstoffe:

Gährung, Fäulniſs und Fermente:

Analytische Chemie.

Allgemeines:

Erkennung und Bestimmung anorganischer Substanzen:

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen:

Technische Chemie.

Thonwaaren; Glas:

Agriculturchemie; Dünger; Desinfection:

Animalische Nahrungsmittel und Abfälle:

Vegetabilische Nahrungsmittel und Abfälle:

Photographie:

Mineralogie.

Allgemeines:

Metalloïde:

Metalle:

Arsenide; einfache Sulfuride; Sulfosalze:

Oxyde; Hydroxyde und Oxydhydrate:

Haloïdsalze:

Carbonate:

Sulfate; Chromate; Molybdate:

Chemische Geologie.



Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Am. Acad. Proc.	bedeutet	: Proceedings of the American Academie of arts and sciences.
Am. Chem. J.	„	: American Chemical Journal; edited with the aid of Chemists at home and abroad by Ira Remsen. — Baltimore.
Anal.	„	: The Analyst, including the proceedings of the „society of public analysts". — London.
Ann. Chem. Pharm.	„	: Liebig's Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von F. Wöhler, H. Kopp, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig u. Heidelberg.
Ann. Chem.	„	: Liebig's Annalen der Chemie, herausgegeben von F. Wöhler, H. Kopp, A. W. Hofmann, A. Kekulé, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig u. Heidelberg.
Ann. chim. phys.	„	: Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Boussingault, Regnault, Wurtz. — Paris.
Ann. min.	„	: Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.
Ann. Phys.	„	: Annalen der Physik und Chemie; neue Folge; unter Mitwirkung der physikalischen Gesellschaft in Berlin und insbesondere des Herrn H. Helmholtz herausgegeben von G. Wiedemann. — Leipzig.
Ann. Phys. Beibl.	„	: Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie; herausgegeben unter Mitwirkung befreundeter Physiker von G. und E. Wiedemann. — Leipzig.
Arch. néerland.	„	: Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, publiées par la société hollandaise des sciences à Harlem et redigées par E. H. v. Baumhauer. — La Haye.
Arch. Pharm.	„	: Archiv der Pharmacie, redigirt von E. Reichardt. — Halle a. S.
Arch. ph. nat.	„	: Archives des sciences physiques et naturelles, troisième période. — Genève.
Ber.	„	: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.
Berg. Hütt. Ztg.	„	: Berg- und Hüttenmännische Zeitung, red. von Br. Kerl und Fr. Wimmer. — Leipzig.
Berl. Acad. Ber.	„	: Sitzungsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.
Bull. soc. chim.	„	: Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant le procés-verbal des séances, les mémoires

présentés à la société et l'analyse des travaux de chimie pure et appliquée; par MM. Ph. de Clermont, P. T. Clève, Ch. Friedel, C. Girard, A. Henninger, F. de Blanc, W. Oechsner, A. Pabst, G. Salet, Th. Schneider, M. Wassermann, E. Willm, A. Wurtz. Secretaire de la rédaction : M. Th. Schneider.

Chem. Centr. bedeutet : Chemisches Centralblatt, redigirt von R. Arendt. — Leipzig.

Chem. News „ : Chemical News, edited by W. Crookes. — London.

Chem. Soc. J. „ : The Journal of the Chemical Society of London. — London.

Compt. rend. „ : Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.

Dingl. pol. J. „ : Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler, später von J. Zeman u. F. Fischer. — Augsburg.

Gazz. chim. ital. „ : Gazzetta chimica italiana. — Palermo.

Jahrb. geol. Reichsanst. bedeutet : Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt. — Wien.

Jahrb. Min. bedeutet : Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie; von E. W. Benecke, C. Klein u. H. Rosenbusch. — Stuttgart.

JB. f. bedeutet : Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften. Unter Mitwirkung von A. Bornträger, A. Elsas, E. Erdmann, C. Hell, H. Klinger, E. Ludwig, A. Naumann, F. Nies, H. Salkowski, G. Schulz, herausgegeben von F. Fittica. — Giefsen.

Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. bedeutet : Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft; herausgegeben von der medicinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. — Leipzig.

J. pr. Chem. bedeutet : Journal für praktische Chemie, herausgegeben von H. Kolbe. — Leipzig.

Landw. Vers. Stat. bedeutet : Die landwirthschaftlichen Versuchs-Stationen. Organ für naturwissenschaftliche Forschungen auf dem Gebiete der Landwirthschaft. Unter Mitwirkung sämmtlicher deutschen Versuchs-Stationen herausgegeben von Friedrich Nobbe. — Berlin.

Leipz. naturf. Ges. Ber. bedeutet : Sitzungsberichte der naturforschenden Gesellschaft zu Leipzig.

Lond. geol soc. Q. J. bedeutet : The Quarterly Journal of the Geologica Society. — London.

Lond. R. Soc. Proc. bedeutet: Proceedings of the Royal Society of London.

Min. Mitth.	bedeutet	: Mineralogische Mittheilungen von G. Tschermak. — Wien.
Monit. scientif.	„	: Le moniteur scientifique; Journal des sciences pures et appliquées; par le Dr. Quesneville. — Paris.
N. Petersb. Acad. Bull.	„	: Bulletin de l'académie des sciences de St.-Petersbourg.
N. Y. Acad. Ann.	„	: Annals of the New-York Academy of Sciences. — New-York.
Pharm. J. Trans.	„	: Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.
Phil. Mag.	„	: The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by R. Kane, W. Thomson and W. Francis. — London.
Rec. Trav. chim.	„	: Reccuil des Traveaux chimiques des Pays-Bas par MM. W. A. van Dorp, A. P. N. Franchimont, S. Hoogewerff, E. Mulder et A. C. Oudemans jr. — Leiden.
Rep. Br. Assoc.	„	: Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.
Russ. Zeitschr. Pharm.	„	: Pharmaceutische Zeitschrift für Rufsland; herausgegeben von der pharmaceut. Gesellschaft in St. Petersburg; redigirt von E. Johanson.
Sill. Am. J.	„	: The American Journal of Science and Arts; J. D. Dana and B. Silliman. — Newhaven.
Verh. geol. Reichsanst.	bedeutet	: Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt. — Wien.
Wien. Acad. Ber.	bedeutet	: Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.
Württemb. Jahresh.	„	: Württembergische naturwissenschaftliche Jahreshefte. Herausgegeben von H. v. Fehling, O. Fraas, F. v. Kraufs, P. v. Zech. — Stuttgart.
Zeitschr. anal. Chem.	bedeutet	: Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden.
Zeitschr. geol. Ges.	„	: Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft. — Berlin.
Zeitschr. Kryst.	„	: Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen des In- und Auslandes herausgegeben von P. Groth. — Leipzig.
Zeitschr. physiol. Chem.	„	: Zeitschrift für physiologische Chemie, herausgegeben von F. Hoppe-Seyler. — Strafsburg.

Weitere Abkürzungen entsprechen den obigen oder den ausführlichen Titeln so nahe, daſs von einer erschöpfenden Verzeichnung hier abgesehen werden darf.

Corresp.	bedeutet	Correspondenz
corr.	„	corrigirt
red.	„	reducirt
Gew.	„	Gewicht
resp.	„	respective
Thl.	„	Theil
spec.	„	specifisch.

In diesem Jahresbericht bedeuten die Symbole der Elemente die nachverzeichneten *Atomgewichte* :

Aluminium	Al=27,02 [1])	Jod	J=127	Schwefel	S=32
Antimon	Sb=120 ? [2])	Kalium	K=39	Selen	Se=79,4
Arsen	As=75	Kobalt	Co=59	Silber	Ag=108
Baryum	Ba=137,1	Kohlenstoff	C=12	Silicium	Si=28
Beryllium	Be=13,8	Kupfer	Cu=63,5	Stickstoff	N=14
Blei	Pb=207	Lanthan	La=139	Strontium	Sr=87,6
Bor	Bo=11	Lithium	Li=7	Tantal	Ta=182
Brom	Br=80	Magnesium	Mg=24	Tellur	Te=128
Cadmium	Cd=112	Mangan	Mn=55	Thallium	Tl=204
Cäsium	Cs=133	Molybdän	Mo=96	Thorium	Th=231
Calcium	Ca=40	Natrium	Na=23	Thulium	Tm=170,7 [6])
Cer	Ce=92 [3])	Nickel	Ni=59	Titan	Ti=50
Chlor	Cl=35,5	Niob	Nb=94	Uran	Ur=240 [7])
Chrom	Cr=52	Osmium	Os=199	Vanadium	V=51,3
Didym	Di=95 [4])	Palladium	Pd=106	Wasserstoff	H=1
Eisen	Fe=56	Phosphor	P=31	Wismuth	Bi=210
Erbium	Er=166 [5])	Platin	Pt=197	Wolfram	Wo=184
Fluor	Fl=19	Quecksilber	Hg=200	Ytterbium	Yb=173 [8])
Gallium	Gl=70	Rhodium	Rh=104	Yttrium	Y=91
Gold	Au=197	Rubidium	Rb=85,4	Zink	Zn=65
Indium	In=113,4	Ruthenium	Ru=104	Zinn	Sn=118
Iridium	Ir=193	Sauerstoff	O=16	Zirkonium	Zr=90

[1]) Nach Untersuchungen von J. W. Mallet. — [2]) Siehe JB. f. 1881, S. 3. — [3]) Ceriumoxydul CeO; JB. f. 1880, 294. — [4]) Didymoxydul DiO; JB. f. 1880, 294. — [5]) Siehe JB. f. 1880, 304. — [6]) Thuliumoxyd Tm_2O_3; JB. f. 1880, 304. — [7]) Siehe JB. f. 1881, S. 4. — [8]) Ytterbinerde Yb_2O_3; JB. f. 1880, 300.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

Für die Bezeichnung der **Maafse** und **Gewichte** sind diejenigen Abkürzungen gebraucht, welche nach Beschlufs des Bundesraths durch Bekanntmachung im Reichsanzeiger vom 13. December 1877 zur Einführung für den amtlichen Verkehr, sowie den Unterricht in den öffentlichen Lehranstalten den Bundesregierungen unterbreitet sind. Dieselben unterscheiden sich von den früher im Jahresbericht üblichen nur wenig; es sind die folgenden :

A. Längenmaafse :

Kilometer	km	Centimeter	cm
Meter	m	Millimeter	mm.

B. Flächenmaafse :

Quadratkilometer	qkm	Quadratmeter	qm
Hectar	ha	Quadratcentimeter	qcm
Aar	a	Quadratmillimeter	qmm.

C. Körpermaafse

Kubikmeter	cbm	Kubikcentimeter	ccm
Hectoliter	hl	Kubikmillimeter	cmm.
Liter	l		

D. Gewichte :

Tonne	t	*Gramm*	g
Kilogramm	kg	Milligramm	mg.

E. Sonstige Maafseinheiten :

Meterkilogramm	mkg	Procent	Proc.
Atmosphäre	atm	Promille	Prom.
Calorie oder Wärmeeinheit	cal		

Berichtigungen.

Im JB. f. 1874.

S. 1358 links Z. 7 v. o. statt 702 lies 762.

Im JB. f. 1875.

S. 1340 links Z. 9 v. o. statt Loide lies Loidl.

Im Register für 1867 bis 1876.

S. 147 rechts Z. 12 v. o. statt Loide lies Loidl.

S. 477 rechts zwischen Z. 14 u. 15 schalte ein : Isoanthraflavinsäure : **76**, Darst., Eig., Verh. 461.

Im JB. f. 1879.

S. 1318 links zwischen Z. 25 u. 26 v. o. schalte ein : Stahl (K.), Landsberg (L.) und Engelhorn (F.) : Hydrosorbinsäure und Sorbinsäure 659 f.

Im JB. f. 1880.

S. 380 Z. 14 v. o. statt $Al_2(C_{n2}H_{n-7}O)_6$ lies $Al_2(C_nH_{2n-7}O)_6$.

S. 718 Z. 7 v. o. statt Bromterebinsäure lies Brenzterebinsäure.

S. 943 Z. 6 v. u. statt 2° lies 20° und Z. 5 v. u. statt 104° lies 245°.

S. 1591 Z. 7 v. u. statt $C_6H_5-C\equiv[(C_6H_4N=CHC_6H_5)_2H]$ lies $C_6H_5-C\equiv[(C_6H_4NH_2)_2H]$.

S. 1698 rechts Z. 4 v. o. statt sputis lies sputum.

Im JB. f. 1881.

S 36 Z. 8 v. o. satt J. Wrightson lies Th. Wrightson.

S. 324 Z. 14 v. u. statt E. L. Reimer lies C. L. Reimer.

S. 607 Z. 6 und Z. 13 v. u. stat Widmann lies Widman.

S. 897 Anm. (1) statt 1882 lies 1881.

S. 919 Z. 2 v. u. statt $C_6H_7NO_4$ lies $C_8H_7NO_4$.

S. 946 Z. 11 v. o. statt $C_{17}H_{33}NO_3$ lies $C_{17}H_{23}NO_3$.

S. 1066 Z. 3 v. u. statt Schagdenhauffen lies Schlagdenhauffen.

S. 1191 Marginaltitel statt Schwefelsäure lies Schwefelcadmium.

S. 1260 Z. 15 v. u. statt Adler lies Alder.

S. 1491 rechts Z. 20 und 23 v. u. statt Nickols lies Nichols.

S. 1510 Z. 6 v. u. statt $C_6H_5C\equiv[(C_6H_4N=CHC_6H_5)_2H]$ lies $C_6H_5C\equiv[(C_6H_4NH_2)_2H]$.

Im JB. f. 1882.

S. 28 Z. 18 v. o. statt Sarbinsäure lies Sorbinsäure.

S. 30 Anm. (1) statt **211** lies **214**.

S. 40 Z. 6 v. o. statt R. Wrightson lies Th. Wrightson.

S. 42 Z. 14 v. o. statt C_9H_{17}-COOH lies C_8H_{17}-COOH.

S. 44 Z. 4 v. o. statt Tetredecan lies Tetradecan.

S. 54 Z 14 v. o. statt S_2O_5Cl lies $S_2O_5Cl_2$.

S. 147 Z. 8 v. o. statt $ZnMnO_4$ lies $ZnMn_2O_4$.

S. 175 Z. 5 v. o. statt Phenylalkohol lies Amylalkohol.

S. 188 Z. 1 v. u. statt Quinolin lies Chinolin.

S. 197 Z. 3 v. o. statt Hydrochlorapochinchonin lies Hydrochlorapocinchonin und Z. 6 v. o. statt A. E. Oudemans lies A. C. Oudemans.

S. 237 Z. 1 v. u. statt (3) lies (4).

S. 261 Seitenzahl statt 161 lies 261 und Z. 20 v. o. statt merkwürdigerweise lies merkwürdiger Weise.

S. 371 Z. 7 v. u. statt Trimethylmethan lies Triphenylmethan.

S. 383 Anm. [4] statt [2] **34** lies [2] **36**.

S. 421 Z. 10 v. u. statt 447 mm lies 747 mm und Z. 5 v. u. statt kleinen lies feinen.

S. 440 Z. 10 und 11 v. o. statt Chlorallylchlorid lies Chlorallyljodid.

S. 445 Z. 11 v. u. statt Harhart lies Hanhart.

S. 462 Z. 5 v. u. statt $(NO_2)C_6H_4$, -C(=NOH, $-CH_3$) lies $(NO_2)C_6H_4$-C (=NOH, $-CH_3$).

S. 474 Z. 1 v. o. statt Hjortdahl lies Hiortdahl.

S. 493 Z. 16 v. o. statt *Chorwasserstoffverbindung* lies *Chlorwasserstoffverbindung*.

S. 509 Z. 7 v. u. statt $(C_{12}H_{19}N . HCl_2)$. $PtCl_4$ lies $(C_{12}H_{19}N . HCl)_2$. $PtCl_4$.

S. 511 Z. 5 und 6 v. o. statt *Joddimethyläthylphenylammonium-Jodzink* lies *Dimethyläthylphenylammonium-Jodzink*.

S. 520 Marginaltitel statt Acetamid lies Acetanilid.

S. 545 Z. 6 v. o. statt Phenylamin lies Phenamylamin.

S. 615 Z. 1 v. u. statt C_9H_6NOCl lies $C_9H_5NCl_2$.

S. 703 Z. 5 v. o. statt α-Mononitro-p-xylol lies α-Mononitro-p-xylenol; Z. 14 v. o. statt β-Mononitro-p-xylol lies β-Mononitro-p-xylenol und Z. 16 v. u. statt γ-Mononitro-p-xylol lies γ-Mononitro-p-xylenol.

S. 729 Z. 15 v. o. zwischen „Menge" und „und" schalte ein : Kali.

S. 761 Z. 6 v. o. statt γ-Diäthylbutyrolaceton lies γ-Diäthylbutyrolacton.

S. 967 Z. 8 v. u. statt A. Fittig lies R. Fittig.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde.

H. Bücking (1) unterscheidet in Rücksicht auf *optische* durch Druck hervorgerufene *Anomalien* zwischen zwei Classen *doppelbrechender* Mineralien, die Er mit dem Namen analog und antilog bezeichnet. *Analoge Mineralien* sind solche, deren Axenwinkel in einer Ebene parallel der Richtung des Druckes liegt und in dieser Ebene mit zunehmendem Drucke wächst, während *antiloge* solche, deren Axenwinkel entweder in einer Ebene senkrecht zu der Richtung des Druckes liegt und in dieser mit zunehmendem Drucke wächst oder in einer Ebene parallel der Richtung desselben liegt und in dieser mit zunehmendem Drucke sich vermindert.

Gegenüber Ansichten von Arzruni (2), welcher sich auf ältere Versuche von Wackernagel (3) stützt, bestreitet H. Kopp (4) die Möglichkeit, dafs geometrisch gleiche Formen zeigende, aber nicht *isomorphe* Substanzen zusammen, beziehungsweise übereinander krystallisiren. Kopp's Versuche betrafen die Wiederholungen der Arbeiten von Wackernagel, welcher Alaun auf Boracit, sowie salpeters. Blei auf Alaun hatte aufkrystalli-

(1) Zeitschr. Kryst. **6**, 414 (Ausz.). — (2) Neues Handwörterbuch der Chemie **3**, 840 ff. — (3) Kastner's Arch. **5**, 293. — (4) Ber. 1882, 1658.

siren sehen. Kopp bemerkte nichts von einem Aufkrystallisiren von Alaun auf Boracit und da salpeters. Blei den Alaun zersetzt, so konnte bei dem zweiten Versuch nur vom Aufwachsen des salpeters. Blei's auf Bleisulfat die Rede sein. Aber auch diefs wurde nur sehr selten beobachtet und zeigte in diesem Falle das aufgewachsene Bleinitrat keine fest mit dem unterliegenden Krystall verwachsene Masse, sondern lag lose auf und war nicht parallel zu letzterem (dem Alaunkrystall) gestellt. Ueberwachsungen wirklich isomorpher Körper (Kalkspath in einer Lösung von Natronsalpeter) unterscheiden sich durch die vollkommene Homogenität deutlich von losem Zusammenkrystallisiren nicht isomorpher Verbindungen (Rutil auf Eisenglanz). — Dagegen gelang es G. Brügelmann (1), nachzuweisen, dafs die Gesetze des *Isomorphismus* im Allgemeinen mit der chemischen Constitution in sehr geringem Zusammenhang stehen und dafs ein Körper, welcher im isolirten Zustande eine mit einem anderen heterogene Krystallform zeigt, dennoch in dem Falle im Stande ist, mit diesem zu einer homogenen Form zusammenzukrystallisiren, in welchem er mit diesem gleiche *Löslichkeit* zeigt. Auf die Weise konnte Kupfersulfat mit Kaliumdichromat beziehungsweise Kobaltchlorür, Borax mit chlors. Kalium in verschiedener Art der Versuchsbedingungen zusammenkrystallisirt erhalten werden. Namentlich zeigte es sich auch, dafs eine kaltgesättigte Lösung der einen Verbindung, welche auf den Krystall der anderen gegossen wurde, diesen zum Wachsen brachte. — Auch können homogene Krystallisationen auf glutflüssigem Wege von heterogenen Substanzen erzeugt werden, falls diese nur einen einheitlichen *Schmelzpunkt* besitzen.

D. Klein (2) spricht rücksichtlich einer Untersuchung über den *Isomorphismus* der *Borwolframsäure* (3) mit der *Silicowolframsäure* von Marignac (4) und ähnlicher abormer Fälle von Isomorphie folgendermafsen das Gesetz des Isomorphismus

(1) Ber. 1882, 1833; Chem. Centr. 1882, 522. — (2) Compt. rend. 95, 781. — (3) JB. f. 1881, 288. — (4) JB. f. 1864, 220.

aus : Isomorphe Körper haben entweder eine gleichartige chemische Zusammensetzung oder repräsentiren eine in ihrer procentischen Zusammensetzung wenig unterschiedliche Gruppe, welche entweder gemeinsame Elemente oder solche von identischen chemischen Functionen enthält, welche in Bezug auf die Gesammtbestandtheile überwiegt.

Allgemeine theoretisch- und physikalisch-chemische Untersuchungen.

H. Carrington Bolton (1) hielt einen Vortrag über *chemische Literatur*, der in einer sehr lesenswerthen Monographie (2) erschienen ist.

In einer ausführlichen Abhandlung, welche der vielen mathematischen Entwicklungen wegen im Rahmen dieses Berichts einen Auszug nicht zuläfst, behandelt G. Lemoine (3) die Theorie des *chemischen Gleichgewichts* (4). Er supponirt eine allgemeine *Massenwirkung* und erörtert daher homogene, nicht homogene Systeme, Anfangs- und Grenzzustände und sogenannte allotropische Umwandlungen. — Auch von W. C. Wittwer (5) ist eine Fortsetzung (6) der Grundzüge der *mathematischen Chemie* erschienen, die ebenfalls eine dynamische Massenwirkung zur Voraussetzung macht. Es dürften indefs derartige dynamisch-chemische Berechnungen und Entwicklungen bis dahin verfrüht sein, als nicht auf experimenteller Grundlage die Einheit der Materie (der Elemente) in qualitativer Beziehung dargethan ist *(F.)*.

In Rücksicht auf H. Kolbe's Aufsatz (7) über die Entwicklungsgeschichte der *theoretischen Chemie* entspinnt sich eine Discussion (8) zwischen Diesem und A. Ladenburg.

(1) Chem. News **46**, 115, 146, 153, 166. — (2) Salem, 1882. — (3) Ann. chim. phys. [5] **26**, 289. — (4) Vgl. JB. f. 1871, 117 f. — (5) Zeitschr. Math. u. Phys. **26**, 337 bis 356; **27**, 289 bis 309, 329 bis 345. — (6) JB. f. 1880, 3. — (7) JB. f. 1881, 2. — (8) J. pr. Chem. [2] **25**, 180 u. 182.

Folgende *Reaction* glaubt G. Watson (1) als eine „katalytische“ deuten zu müssen. Läfst man auf eine ammoniakalische Lösung von *Nickelsulfat* Wasserstoffsuperoxyd wirken, so entbindet sich Sauerstoff, ohne dafs nachweislich vorübergehend ein Oxydsalz des Nickels entstanden wäre. Er meint, dafs andernfalls das Nickeloxyd unter Entbindung von Stickstoff folgendermafsen auf Wasser und Ammoniak hätte wirken müssen : $3 Ni_2O_3 + 2 NH_3 + 3 H_2O = 6 Ni(OH)_2 + N_2$.

Nach Untersuchungen von Schützenberger (2) geben manche *Petroleumkohlenwasserstoffe* des kaukasischen Petroleums bei der Analyse Procentzahlen, welche 100 überschreiten, trotz sorgfältigster Operation. Auch reines *Benzol* und *Anilin* zeigten dieselben Anomalien; sie gaben analytische Zahlen, nach welchen für Benzol das Plus von Wasserstoff und Kohlenstoff statt 100 101 bis 101,5 ausmachte. Da mehr als 150 Analysen gemacht wurden, war ein Irrthum ausgeschlossen. Wird kaukasisches Petroleum, Anilin oder Benzol über Natrium oder Kupfer destillirt, so erhält man die anomalen Zahlen und behalten diese Körper im Dunkeln längere Zeit hindurch ihre anomale Zusammensetzung bei. Setzt man sie aber danach zwei Stunden hindurch ans Licht, so beobachtet man wieder bei der Analyse einen normalen Procentgehalt. — A. Butlerow (3) bemerkt dazu, dafs es möglich sei, dafs entweder die Schwerkraft der Erde derartige Anomalien bedinge, oder dafs die *Atomgewichte der Elemente* selbst keine constanten Zahlen seien. Er meint, dafs kleine Schwankungen innerhalb der atomistischen Gröfse auf die allgemeinen Eigenschaften der Körper nicht von Wirkung sein können.

In einer öffentlichen Rede machte Th. Carnelley (4) aufmerksam auf Beziehungen zwischen *Schmelzpunkt* und chemischer *Constitution*. Er bespricht namentlich die *Benzolderivate* nach den geläufigen Ansichten und ist der Meinung, dafs die Paraderivate (mit „symmetrischer“ Anordnung) allgemein höher als

(1) Chem. News **46**, 9. — (2) Chem. News **45**, 50. — (3) Ber. 1882, 1559 (Ausz.). — (4) Phil. Mag. [5] **13**, 112, 180.

die Ortho- oder Metaderivate (mit „unsymmetrischer" Anordnung) schmelzen, während Er gleichfalls findet, dafs die Körper, welche die meisten „Seitenketten", einen höheren Schmelzpunkt als diejenigen mit weniger Seitenketten besitzen. Je höher der Schmelzpunkt liegt, desto schwieriger ist das Benzolderivat (von Isomeren) löslich. Auch Beziehungen der isomeren Benzolderivate zur Verbrennungswärme, Bildungswärme, zum Brechungsvermögen und zur Fluorescenz glaubt Carnelley aufstellen zu können.

In einer wesentlich theoretischen Abhandlung führt A. Ledieu (1) aus, dafs die *Gasmoleküle* nicht nur eine gradlinig fortlaufende, sondern auch eine vibrirende Bewegung besitzen.

J. Morris (2) untersuchte den Einflufs der *Masse* auf *chemische Umsetzungen*. Zu dem Zwecke liefs Er I.) *Chlorbaryum* auf Gemische von *chroms.* und *kohlens. Kalium* in wässeriger decinormaler Lösung wirken und bestimmte die Umsetzungsproducte nach bekannten Methoden. In der ersten Versuchsreihe wurden 40 ccm Chlorbaryum- und 50 ccm Kaliumchromatlösung mit wechselnden Mengen Kaliumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur ausgefällt; wobei zu bemerken war, dafs ein wachsendes Ansteigen des ausgefällten Baryumcarbonats mit wachsendem Kaliumcarbonat zwar im Allgemeinen, jedoch nicht regelmäfsig beobachtet wurde. Zu Anfang stieg die Curve für die gefällten Mengen rasch bis 80 Proc. Oxyd in Form des Carbonats, später ganz allmählich bis 100 Proc. und es zeigten zudem die verschiedenen Versuche mit gleichen Mengen Lösung unter sich sehr verschiedenartige Werthe. Auch die Zeit scheint erheblich einzuwirken. Bei einem Versuche mit 300 ccm Kaliumcarbonatlösung wurden sogleich im Mittel 40 Proc. des an Kohlensäure gebundenen Baryumoxyds, nach fünftägigem Stehen indefs nur 12,57 Proc. gefällt. Die zweite Versuchsreihe mit den gleichen Mengen Chlorbaryum und Kaliumchromat wurde für die Siedehitze angestellt, wobei sich ein ähnliches Resultat ergab, natürlich mit dem Unterschiede, dafs die Fäl-

(1) Compt. rend. **94**, 691. — (2) Ann. Chem. **212**, 253.

lung des Carbonats eine vollständigere war. Schon mit 250 ccm Kaliumcarbonatlösung fielen 97,86 Proc. des an Kohlensäure gebundenen Baryumoxyds aus. Die dritte Versuchsreihe wurde derart modificirt, dafs zwar bei gewöhnlicher Temperatur gefällt und wechselnde Mengen Kaliumcarbonat genommen, aber jede Masse zu 1 Liter verdünnt wurde. Hierdurch fand sich indefs bei den Resultaten kein wesentlicher Unterschied von der ersteren Versuchsreihe. In der vierten Versuchsreihe kamen je 50 ccm Chlorbaryum und chroms. Kalium mit wechselnden Mengen Kaliumcarbonat zur Verwendung, wobei sich schon für Winter- und Sommertemperatur wesentliche Verschiedenheiten ergaben, so dafs in der letzteren (für zwei Versuche) fast das Doppelte an Baryum (als Carbonat) im Vergleich zur Wintertemperatur ausgefällt wurde. Zum Unterschied von den obigen Resultaten konnte aber in dieser Reihe ein stetigeres Ansteigen der ausgefällten Baryumoxyd-Mengen (als Carbonat) beobachtet werden. In der fünften Versuchsreihe endlich, worin mit einem Ueberschufs an Kaliumchromat (100 ccm auf 50 ccm Chlorbaryum- und wechselnde Mengen Kaliumcarbonatlösung) operirt wurde, liefsen sich bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr geringe Antheile (bis 3,7 Proc.), bei Siedehitze aber, rasch und stetig ansteigend, bis 94 Proc. von an Kohlensäure gebundenem Baryumoxyd erhalten. II.) Einwirkung von *Chlorbaryum* auf Gemische von *schwefels.* und *kohlens. Kalium* in wässeriger Lösung. Bei den folgenden Experimenten wurden die Lösungen analog den obigen bereitet und a) 40 ccm Chlorbaryum- und 50 ccm Kaliumsulfatlösung bei gewöhnlicher Temperatur, b) 40 ccm Chlorbaryum- und 50 ccm Kaliumsulfatlösung in der Kochhitze, c) 20 ccm Chlorbaryum- und 50 ccm Kaliumsulfatlösung bei gewöhnlicher Temperatur und d) 20 ccm Chlorbaryum- und 100 ccm Kaliumsulfatlösung bei gewöhnlicher Temperatur, immer mit wechselnden Mengen Kaliumcarbonatlösung, in Berührung gebracht. In allen diesen Versuchen zeigte sich wie in I.), dafs bei gewöhnlicher Temperatur mit wachsenden Mengen Kaliumcarbonat anfangs ein starkes, später langsameres, bei höherer aber ein stetiges Ansteigen der an Kohlensäure gebundenen

Menge Baryumoxyd zu bemerken war. 40 ccm Chlorbaryum-, 50 ccm Kaliumsulfat- und 125 ccm Kaliumcarbonatlösung zersetzten sich schon nach $^1/_2$ stündigem Kochen vollständig zu kohlens. Baryum, wenn die Lösungen, gleichgültig in welcher Reihenfolge, sogleich heifs mit einander in Berührung kamen; ebenso zersetzten sich bei gewöhnlicher Temperatur 20 ccm Chlorbaryum-, 50 ccm Kaliumsulfat- und 200 ccm Kaliumcarbonatlösung vollständig unter Bildung von Baryumcarbonat. Sowohl in den Versuchen I.) wie II.) zeigte es sich, dafs das Verhältnifs der Kalisalze im Filtrat im Allgemeinen ein nur wenig schwankendes war (etwa 1 K_2CrO_4 : 10 K_2CO_3 bei gewöhnlicher Temperatur, 1 K_2CrO_4 : 4 K_2CO_3 in der Siedehitze, beziehungsweise 1 K_2SO_4 : 4 K_2CO_3 sowohl bei niederer als höherer Temperatur). Es scheint danach, dafs bei den Reactionen wesentlich die Massenverhältnisse der verwendeten Kaliumsalze mafsgebend sind.

W. Müller-Erzbach (1) hat in Verlauf Seiner (2) Untersuchungen über die *Contraction* bei der Bildung chemischer Verbindungen auch die *Verwandtschaft* von Metallen in ihren *Fluorsiliciumverbindungen* untersucht. Es ergab sich :

Elemente nach der ersten Form verbunden	Gesammtvolum	Beobachter des spec. Gewichts
Cs_2SiFl_6 + Rb_2	120,7 + 112,2 = 232,9	Cs 1,88 Setterberg (3) Cs_2 $SiFl_6$ Preis
Rb_2SiFl_6 + K_2	93,7 + 90,3 = 184,0	
K_2SiFl_6 + Na_2	82,7 + 47,3 = 130,0	
Na_2SiFl_6 + Ba	68,4 + 34,0 = 102,4	Ba nach Clarke (4)

Elemente nach der zweiten Form verbunden	Gesammtvolum	Beobachter des spec. Gewichts
Rb_2SiFl_6 + Cs_2	93,7 + 141,4 = 235,1	des Silicofluorids Stolba
K_2SiFl_6 + Rb_2	82,7 + 112,2 = 194,9	„ „ Stolba
Na_2SiFl_6 + K_2	68,4 + 90,3 = 158,7	„ „ Stolba
$BaSiFl_6$ + Na_2	65,2 + 47,3 = 112,5	„ „ Stolba

(1) Ber. 1882, 1301. — (2) JB. f. 1879, 21; f. 1880, 14; f. 1881, 21. — (3) Dieser JB. : anorganische Chemie. — (4) JB. f. 1881, 7.

Hieraus ergiebt sich nach dem früher Erörterten als Reihenfolge für die Verwandtschaft des Atomcomplexes $SiFl_6$ für die obigen Metalle : Cs, Rb, K, Na, Ba. Danach hätte *Cäsium* also nicht nur von diesen die gröſste Verwandtschaft zu Sauerstoff, was schon aus Beobachtungen von Setterberg (1) folgt, sondern auch zu der Gruppe $SiFl_6$. — Derselbe (2) hat in analoger Weise gefunden, daſs für die Verwandtschaft zum *Phosphor* die Metalle nach folgender Reihe absteigen : Pd, Pt bis Fe, Cu, Mn bis Ni, Co, Zn bis Ag, Au.

Max Fischer (3) schrieb einen Aufsatz theoretischen Inhalts über die *Verwandtschaft*. Er fuſst darin auf der Anschauung, daſs das Maſs derselben ausschlieſslich die entsprechenden positiven oder negativen *Wärme*entwicklungen seien, welche bei der Vereinigung oder Trennung von Atomen oder Molekülen auftreten.

G. Brügelmann (4) zeigte durch Krystallisationsversuche die Richtigkeit der Lehre Berthollet's, daſs beim Zusammenbringen von zwei sich gegenseitig nicht vollkommen zersetzenden *Salzen* mindestens vier Verbindungen in Lösung sind. Beim Auskrystallisiren von gemischten, je kalt gesättigten Lösungen von Kobaltchlorür und Nickelsulfat krystallisirte ein Kobalt-Nickel-Salz aus, welches als Säure nur Schwefelsäure enthielt; analoge Lösungen von Kupfervitriol und Kobaltchlorür schieden weinrothe groſse Krystalle aus, welche der Hauptsache nach ebenfalls nur Sulfate der beiden Metalle darstellten und in ähnlicher Weise gelang es, aus Lösungen von Kupfervitriol und Kaliumdichromat anfangs hellgrüne, hauptsächlich Schwefelsäure enthaltende Krystalle, später eine dunkelbraune, zerflieſsliche, hauptsächlich Chromsäure enthaltende Masse abzuscheiden. Diese Salze enthielten je beide Metalle zugleich.

C. R. A. Wright (5) setzte Seine (6) Untersuchungen über die *chemische Affinität* in Ausdrücken der *elektromotorischen*

(1) Dieser JB. : anorganische Chemie. — (2) Ann. Phys. Beibl. **6**, 317. — (3) Chem. Centr. 1882, 81 (Ausz.). — (4) Ber. 1882, 1840; Chem. Centr. 1882, 527; vgl. S. 2. — (5) Phil. Mag. [5] **13**, 265; Chem. News **45**, 76; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. **6**, 502. — (6) JB. f. 1880, 91; f. 1881, 151.

Kraft abermals fort. Bestimmte, für die Chemie verwendbare Resultate ergaben sich bis jetzt aus den Arbeiten nicht, da es sich zeigte, dafs die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette je nach den Umständen der Combinationen und selbst dann sehr verschieden war, wenn statt der reinen Metalle mit unreinem Quecksilber amalgamirte oder auch nur etwas verunreinigte in Anwendung kamen. Auch Concentrationsunterschiede der Lösungen von Zink- und Kupfervitriol bewirken erhebliche Veränderungen der elektromotorischen Kraft. Bei Anwendung reiner oder mit reinem Quecksilber amalgamirter Metalle weicht die elektromotorische Kraft um nicht mehr als 0,25 Proc. von 1,113 oder 1,114 Volt. ab, je nachdem das Kupfer amalgamirt oder elektrolytisch niedergeschlagen ist; aber auch eine so construirte Zelle ändert schon ihre Kraft nach wenigen Stunden.

D. Tommasi (1) hat zur Untersuchung des *thermischen Gleichgewichts* bei gleichzeitiger Einwirkung eines Reductions- und Oxydationsmittels elektrolytisch entwickeltes *Knallgas* mit folgenden Verbindungen in Wirkung gebracht :

Ursprüngliche Verbindung	Zersetzungsproducte nach der Einwirkung von $H_2 + O$.
Salpetersäure	Ammoniak und Nitrit
Kaliumnitrat	Dasselbe
Natriumnitrit	Dasselbe
Kaliumnitrit	Ammoniak
Kaliumnitrat und -nitrit	1) Reduction : Nitrit in Ammoniak 2) Reduction : Nitrat in Nitrit und endlich in Ammoniak
Ferrisulfat	Partielle Reduction
Ferrosulfat	Partielle Oxydation
Arsensäure	Keine Aenderung
Kaliumarseniat	Keine Aenderung
Arsenige Säure	Umwandlung in Arsensäure
Kaliumarsenit	„ in Arseniat
Kaliumchlorat	„ in Perchlorat

Rücksichtlich des Vergleiches dieser Umsetzungen mit den Wärmetönungen der entsprechenden Verbindungen (2) ist nun

(1) Ann. Phys. Beibl. 6, 354. — (2) Siehe die einschlägigen Untersuchungen von Thomsen und Berthelot in den früheren Jahrgängen des JB.

zu constatiren, dafs 1) wenn man einen Körper zwei gleichen und entgegengesetzten chemischen Reactionen unterwirft, vorzugsweise diejenige Verbindung erzeugt wird, welche die gröfste *Wärme*tönung zeigt, sofern überhaupt die Reaction eingeleitet werden kann; und dafs 2) von zwei chemischen Reactionen diejenige vorzugsweise eintritt, zu deren Einleitung die geringste Wärmemenge verbraucht wird, selbst wenn sie in Summa die kleinere Menge an Wärme entbinden würde.

A. Ditte (1) hat nachgewiesen, dafs durch Schmelzen von *phosphors. Calcium* mit Kochsalz sich *Apatit* $3 Ca_3(PO_4)_2 . CaCl_2$ in schönen Nadeln bildet, der aber nach fortgesetztem Schmelzen sich zum Theil mit dem entstandenen Natriumphosphat wieder umsetzt. Verfährt man derart, dafs man nur 1 g Calciumphosphat mit 50 g Kochsalz (also einem grofsen Ueberschufs) schmilzt, so gelingt die ausschliefsliche Umwandlung des Phosphats in Apatit. Enthält die geschmolzene Masse von dem letzteren nur $^{11}/_{100}$ Thle, so geht schon die Rückbildung vor sich unter Entstehung des Salzes $P_2O_5 . CaO . Na_2O$. Die Bildung von *Wagnerit* $Ca_3(PO_4)_2 . CaCl_2$ wurde bei diesem Procefs niemals beobachtet und wie ein besonderer Versuch lehrte, kann man Wagnerit durch Schmelzen mit Kochsalz in Apatit verwandeln. — Auch mittelst Chlorkalium erhält man analoge Resultate. — Zur Ergänzung der Versuche von H. St.-Claire Deville und Caron (2) über Apatit und Wagnerit theilt Ditte noch mit, dafs es nur auf die Menge Chlorcalcium ankommt, ob man beim Schmelzen des Calciumphosphats damit Apatit oder Wagnerit erhält. Letzteres bildet sich nur dann, wenn die Menge des Calciumphosphats $^{7}/_{100}$ des Chlorcalciums zu höchst ausmacht; im anderen Falle entsteht ein Gemenge beider Mineralien.

Aus Versuchen von E. J. Mills und J. H. Bicket (3) über die Fällbarkeit gemischter Lösungen von Mangan- und Nickelsulfat durch Natriumcarbonat in Rücksicht auf die *chemische Aequivalenz* von *Mangan* und *Nickel* geht hervor, dafs die

(1) Compt. rend. **94**, 1592. — (2) JB. f. 1858, 72 f. — (3) Phil. Mag. [5] **13**, 169.

Fällbarkeit eine lineare Function der Masse ist, daſs also, wenn die gemischten Lösungen gefällt werden, gleiche Mengen derselben gleichartig als Carbonate ausfallen, indem die Anziehung des einen Salzes zu dem Reagens das Umgekehrte für das andere bewirkt. Werden die Sulfate einzeln mit dem Natriumcarbonat versetzt, so werden sie ganz gleichartig niedergeschlagen. Die Temperatur ist für die Fällungen ohne Einfluſs. Zu den Versuchen wurden die Salze in den verschiedenartigsten Verhältnissen von 0,1 Nickel- zu 0,9 Mangansulfat und umgekehrt angewendet. Die Trennung des Nickels von Mangan geschah mittelst Ausscheidung des letzteren als Dioxyd nach der von Beilstein und Jawein (1) angegebenen Methode (Mangan von Eisen) durch Salpetersäure und Kaliumchlorat.

E. J. Mills und B. Hunt (2) haben in analoger Weise die Fällbarkeit gemischter Lösungen von *Nickel-* und *Cadmiumsulfat* geprüft. Hier ergab sich das negative Resultat, daſs diese Fällungen nicht in Vergleich zu ziehen seien; wonach es scheint, als ob nur solche Elemente, welche zur gleichen Gruppe gehören, auch gleichmäſsig ausgefällt werden könnten.

Aus Versuchen von J. J. Hood (3) über die *Verzögerung* einer *chemischen Wirkung* durch inactive Substanzen geht Folgendes hervor. Bei der Oxydation von *Eisensulfat* durch Kaliumchlorat bewirken die Salze : Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Ammoniumsulfat, Kalium- und Ammoniumalaun, Magnesium- und Zinksulfat eine Verzögerung der Oxydationswirkung proportional ihrem Gewicht; und zwar ist diese die gleiche für gleiche Gewichtstheile solcher Substanzen, welche in ihrer chemischen Wirkung sich einander ähneln; wenigstens traf das letztere zu für die Alkalisulfate und die Alaune, während für Zink- und Magnesiumsulfat sich erhebliche Abweichungen ergaben.

A. Potilitzin (4) bestimmte die Mengen von *Chlor*, welche

(1) JB. für 1879, 1045. — (2) Phil. Mag. [5] **13**, 177. — (3) Phil. Mag. [5] **13**, 419. — (4) Ber. 1882, 918 (Ausz.); Bull. soc. chim. [2] **39**, 258 (Corresp.).

aus Metallchloriden durch überschüssiges *Brom* entsteht. Er fand dabei, daſs diese Mengen anfänglich bei wachsendem Brom zunehmen proportional den Quadratwurzeln aus den die Anzahl der Bromäquivalente angebenden Zahlen, später indeſs mehr und mehr bis zu Null abnehmen. Die Versuche selbst wurden in zugeschmolzenen Röhren mit heruntergebogenen Enden auf folgendeWeise ausgeführt. Das Chlormetall befand sich in der Mitte derselben, das Brom an dem einen Ende und wurde letzteres während des 2 bis 3 Stunden dauernden Versuchs abwechselnd aus dem einen in das andere Ende getrieben. Die Temperatur des Rohres schwankte zwischen 400 und 450°. Folgende Tabelle zeigt die aus zwei oder mehreren Versuchen berechnete mittlere Chlormenge an, welche bei steigender Menge Brom durch dieses verdrängt wurde :

Me = Metalle	Na	K	Ag	Ca	Sr	Ba	Pb	Hg	Bi
MeCl + 1/4 Br			14,69						
+ 1 „	5,57	9,87	27,28	2,5	5,21	7,78	12,48	12,02	5,88
+ 3 „		14,70							
+ 4 „	11,51	17,91	49,0			17,45	20,47	22,76	9,16
+ 9 „		28,90		8,28	14,12	22,48	33,81		
+ 11,8 „							36,21		
+ 15 „			78,24			31,18			
+ 16 „		30,75							
+ 20 „						31,05			
+ 25 „		39,91				34,71			
+ 35 „						40,31			
+ 51 „							58,46		
+ 81 „						45,42			
+ 100 „						43,33 bis 44,84			

Die Versuche mit *Chlorsilber* bei einer Temperatur von 315° namentlich ergaben, daſs bei mehr als 12 Aeq. Brom schon kein Einfluſs mehr auf die austretende Chlormenge zu beobachten war. Durch Einwirkung von 1 bis 4 Aeq. Brom wurden in gleicher Weise sowohl bei 315 als 400° die gleichen Chlormengen verdrängt. — Potilitzin ist nach obigen Resultaten der Meinung, daſs bei chemischen Reactionen im Allgemeinen

eine *Massenwirkung* anzunehmen sei und Wärmetönungen dabei nur eine untergeordnete Rolle spielen.

H. Hammerl (1) untersuchte die *Hydratbildung* von *kohlens. Natrium* in Rücksicht auf die Vermuthung, daſs möglicherweise bei besonderen Vorsichtsmaſsregeln das Wasser mit dem Salz in allen möglichen Molekularverhältnissen zusammenkrystallisiren könne, falls die Hydratbildung ausschlieſslich eine Function der Temperatur sei. Es wurden zu dem Zwecke zwei Methoden benutzt, von denen die erstere darin bestand, daſs man durch die Lösung des Salzes, welche für eine bestimmte Temperatur noch nicht völlig gesättigt ist, einen trockenen Luftstrom hindurchleitet und die Lösung dadurch vor Uebersättigung schützt, daſs man hin und wieder Krystalle desjenigen Salzes, dessen Bildung wahrscheinlich ist, hineinlegt. Die zweite Methode bestand darin, daſs man eine Lösung von bestimmter Sättigungstemperatur und entsprechendem Druck zum Sieden bringt und die entstehenden Wasserdämpfe condensirt. Das Natriumcarbonat gelangte nach der ersteren Methode innerhalb eines Röhrchens zur Untersuchung, welches drei Durchbohrungen im Stopfen enthielt, durch deren eine ein Thermometer ragte. Das Rohr selbst befand sich in einem Wasserbade von bestimmter Temperatur und wurde die zugeführte Luft vorher durch Kalilauge und mit Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke sowie Chlorcalciumröhren geleitet. Die ausgeschiedenen Krystalle lieſsen sich danach auf die Weise von der Mutterlauge befreien und trocknen, daſs man letztere abgoſs und erstere zwischen Filtrirpapier preſste, welches vorher genau auf die Temperatur erwärmt war, bei welcher der Versuch ausgeführt wurde. Diese Methode gab für die Temperaturen 5°, 12°, 14° und 21° das Hydrat mit $10 H_2O$, indeſs für höhere (36°, 45°, 50°, 60°, 65°, 71°, 92°, 104°) keine bestimmten Verbindungen und zwar aus dem Grunde, weil die Dissociationstension der entstandenen Hydrate gröſser war als die Dampftension der eintretenden Luft. Nach der zweiten erwähnten

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 85, 1004.

Methode wurden bessere Resultate erhalten. Diefs gelang in der Art, dafs ein dickwandiger, mit seitlichem Ansatzrohr und einem Stopfen versehener Kolben, durch welchen ein Thermometer und zwei Kupferdrähte ragten (an welche letztere zur Erzeugung eines schwachen elektrischen Stromes je ein Platindraht gelöthet war) mit einem Kühler und dieser mit einer Luftpumpe in Verbindung gebracht wurde. Zur Messung des Drucks diente aufserdem ein Manometer. Für jeden Versuch kam in den Kolben eine bei einer der Versuchstemperatur sehr nahe liegenden gesättigte Lösung und dieser auf ein Wasserbad, dessen Temperatur 2 bis 3° höher als die innerhalb des Kolbens befindliche war. Sodann wurde ausgepumpt bis zum Siedepunkt des Inhalts, wonach sehr bald sich Krystalle abschieden. Es zeigte sich dabei, dafs wesentlich nur zwei Arten von Krystallen und zwar die der Formel $Na_2CO_3 . 10 H_2O$ zwischen 15 und 32° und $Na_2CO_3 . H_2O$ zwischen 35 und 95° sich gebildet hatten. Die Existenz der aufser diesen beobachteten (1), im Wassergehalt zwischen diesen Formeln schwankenden Hydrate scheint hiernach auf einem labilen Gleichgewichtszustand zu beruhen.

L. Cailletet und Bordet (2) beobachteten die Bildung einer krystallinischen, weifsen Substanz, als Sie *Phosphorwasserstoff* mit Wasser unter Druck derart zusammbrachten, dafs Sie nach Verflüssigung des Phosphorwasserstoffs, wonach dieser auf dem Wasser schwimmt, den Druck langsam verringerten. Hierbei beobachtet man eine heftige Zersetzung. Sowie man danach den Druck völlig aufhebt, verschwindet der weifse Körper und ist es in Folge dessen nicht möglich, ihn zu analysiren. Er ist offenbar ein *Phosphoniumhydrat*. Seine kritische Temperatur beträgt + 28°. — In analoger Weise erhält man gleichfalls eine zersetzliche Substanz beim Zusammenbringen von Phosphorwasserstoff mit *Kohlensäure* unter Druck, deren kritische Temperatur + 22° ist; auch mit *Schwefelkohlenstoff* aber nur bei Gegenwart von Wasser läfst sich eine weifse Verbindung

(1) JB. f. 1878, 237. — (2) Compt. rend. 95, 58.

unter Druck erhalten. *Schwefelwasserstoff* vereinigt sich mit Wasser zu einem Körper mit dem kritischen Siedepunkt + 29°. — Sehr wahrscheinlich entsteht den einschlägigen Versuchen nach auch ein *Ammoniumhydroxyd*, wenn man bei Gegenwart von Luft eine gesättigte Lösung von Ammoniak mit Ammoniakgas unter Druck zusammenbringt, und zwar in Form weifser Nebel.

Th. Baylay (1) bespricht Beziehungen zwischen *Atomgewicht* und *physikalischen Eigenschaften* chemischer Verbindungen; wesentlich neue oder eigenartige Gesichtspunkte enthält der Aufsatz nicht.

H. E. Roscoe (2) berichtet über die Verbrennung eines Cap-*Diamanten* und die daraus gezogenen Schlüsse über das Aequivalent des *Kohlenstoffs*. Der Diamant verbrannte mit Hinterlassung von nur Spuren Asche und betrug danach das *Atomgewicht* des Kohlenstoffs 11,07.

J. Blake (3) schliefst aus der physiologischen Wirkung der Salze des *Berylliums*, welche ein Analogon zeigt mit derjenigen von Aluminiumsalzen, dafs das Beryllium ein dreiwerthiges, zur Aluminiumgruppe gehörendes Element sei. Es stellt sich dadurch in Uebereinstimmung mit Nilson und Pettersson (4), welche dem Beryllium das Atomgewicht 13,65 (Be_2O_3) gaben.

P. T. Clève (5) bestimmte das Atomgewicht des reinen *Yttriums* nach neueren (6) Untersuchungen zu Y = 89,02. Zur Trennung von *Terbium* bediente Er sich der Methode der Fällung des Nitrates durch Oxalsäure und berechnete Er danach aus der Analyse des Sulfats das Atomgewicht. — Das reine *Yttriumoxyd* ist nach der hieran sich anschliefsenden Mittheilung rein weifs.

Die Abhandlung von J. W. Mallet (7) über das *Atom-*

(1) Phil. Mag. [5] **13**, 26. — (2) Compt. rend. **94**, 1180. — (3) Chem. News **45**, 111. — (4) JB. f. 1880, 4. — (5) Compt. rend. **95**, 1225. — (6) Siehe JB. f. 1873, 263 und JB. f. 1874, 260. — (7) JB. f. 1880, 286 f.

gewicht des *Aluminiums* ist noch einmal ausführlich in den Chemical News (1) erschienen.

Cl. Zimmermann (2) bestimmte im Anschlufs an Seine (3) Untersuchungen über die Dampfdichte der Halogenverbindungen des *Urans* nun auch die specifische Wärme des letzteren für die Bestimmung seines *Atomgewichts*. Zu dem Ende wurde von Ihm das reine Uran selbst *dargestellt* im Allgemeinen nach dem Verfahren von Peligot aus dem Jahre 1842 (4) mit der Modification, dafs in einem eisernen, cylindrisch ausgebohrtem und durch einen Schraubendeckel verschliefsbarem Gefäfse operirt wurde. Zunächst kommt in den Cylinder eine Schicht von ausgeglühtem Chlornatrium, dann kleingeschnittene Stückchen Natrium (3 bis 4 Thle auf 10 Thle Uranchlorid), wieder Chlornatrium, nun möglichst rasch das Chlorid und endlich Chlornatrium zur Bedeckung des Ganzen. Es wird danach ein Holzkohlenfeuer bei aufgeschraubtem Deckel erhitzt und je nachdem man das Uran im pulverförmigen Zustande erhalten will, auf dunkle Rothglut oder im geschmolzenen, in Form silberglänzender Kügelchen, bis zur Weifsglut erhitzt. Nach der Operation behandelt man den Tiegelinhalt zunächst mit Alkohol (welcher das unzersetzte Natrium in ruhiger Weise zersetzt), sodann mit Wasser, wäscht das Uran mit Alkohol und Aether und trocknet dasselbe bei 100°. Das so erhaltene *reine* Uran besitzt einen silberähnlichen Metallglanz und zeigt eine bedeutende, aber nicht so grofse Härte wie Stahl. An der Luft überzieht es sich mit einem stahlblauen Häutchen (Uranoxydoxydul?). Auf Platinblech erhitzt verbrennt es unter Funkensprühen. Das pulverförmige Uran geht beim Erhitzen auf 150° im Chlorgase in *Urantetrachlorid* (3), bei 240° im Bromdampf theilweise in *Urantetrabromid* (3) über. Durch Schwefeldampf in höherer Temperatur verwandelt es sich in das Disulfid. Concentrirte Schwefelsäure wirkt unter Entbindung von schwefliger Säure auf das pulverförmige stark, auf das geschmolzene Metall kaum ein. Aus den Lösungen der Schwermetalle [$Hg(NO_3)_2$, $AgNO_3$, $CuSO_4$,

(1) Chem. News **45**, 256, 268, 281; **46**, 15, 27, 41. — (2) Ber. 1882, 847. — (3) JB. f. 1881, 4. — (4) Siehe auch JB. f. 1868, 226 f.

$SnCl_2$, $PtCl_4$, $AuCl_3$] scheidet es diese ab, aus Quecksilberchlorid ein Gemenge von Quecksilber und Quecksilberoxydul. Eine genaue Bestimmung des *spec. Gewichts* ergab die Zahl 18,685 bei 4° gegenüber der Peligot'schen Zahl (1), die *spec. Wärme* (im Bunsen'schen Eiscalorimeter) 0,02765 (Mittel aus drei Versuchen), wonach das *Atomgewicht* übereinstimmend mit der früheren (2) Zahl = 240 zu setzen ist. In dem periodischen System stände hiernach das Uran in einer Gruppe mit Chrom, Wolfram und Molybdän.

In Fortsetzung Seiner (3) Versuche über *Wärmeausdehnung* in ihrer Beziehung zum *Atom-(Molekular-)gewicht* hat W. Spring (4) die Ausdehnung der *Alaune* untersucht. Diese kamen dazu inmitten von Olivenöl und zwar in Gestalt eines feinen Pulvers zur Anwendung, da es sich herausstellte, dafs die Anwendung von Krystallfragmenten absolut unvergleichbare Zahlen gab. Es wurde aufserdem dafür Sorge getragen, dafs sämmtliche Luftbläschen sowohl aus dem Alaun als dem Oel durch längeres Hinstellen (5 bis 6 Stunden) der Masse im Vacuum und Erwärmen ausgetrieben wurde. Für das Thermometer ergab sich die Volumvergröfserung = 0,0000500 ccm für 1°; die Ausdehnung des Olivenöls betrug $V_t = V_0(1 + 10 . 0,68215\ t + 10 . 0,114053\ t^2 - 10 . 0,539\ t^3)$. Auf die Weise liefsen sich folgende Resultate erhalten :

Ausdehnungstabelle :

Temperatur	Volumina Ammonium-Aluminium-Alaun	Volumina Kalium-Aluminium-Alaun	Volumina Rubidium-Aluminium-Alaun	Volumina Cäsium-Aluminium-Alaun	Volumina Kalium-Chromalaun
0°	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
10	1,000284	1,000273	1,000207	1,000237	1,000233
20	1,000568	1,000527	1,000414	1,000522	1,000466
30	1,000758	1,000800	1,000734	1,000760	1,000716
40	1,001016	1,001074	1,000997	1,001045	1,000966
50	1,001275	1,001386	1,001280	1,001263	1,001232
60	1,001551	1,002519	1,001581	1,001573	1,002981
70	1,001792	1,004081	1,001995	1,002708	1,012941
80	1,002102	1,005565	1,002393	1,003089	1,0476024
90	1,003205	1,028006	1,003765	1,004912	—
100	1,005343	—	1,005045	1,007699	—

(1) JB. f. 1868, 227. — (2) JB. f. 1881, 4. — (3) JB. f. 1881, 1084 f. — (4) Belg. Acad. Bull. [3] 3, 313; Ber. 1882, 1254.

Bei verschiedenen Temperaturen beträgt die Dichte der Alaune :

Temperatur	Volumina Ammonium-alaun	Volumina Kaliumalaun	Volumina Rubidium-alaun	Volumina Cäsiumalaun	Volumina Kalium-Chromalaun
0°	1,6357	1,7546	1,8667	2,0215	1,8278
10	1,6351	1,7542	1,8648	2,0210	1,8273
20	1,6346	1,7538	1,8639	2,0205	1,8269
30	1,6345	1,7532	1,8635	2,0200	1,8265
40	1,6340	1,7526	1,8631	2,0194	1,8260
50	1,6336	1,7521	1,8624	2,0189	1,8255
60	1,6332	1,7501	1,8619	2,0186	1,8228
70	1,6328	1,7474	1,8611	2,0173	1,8044
80	1,6323	1,7252	1,8596	2,0153	1,7456
90	1,6299	1,7067	1,8578	2,0107	—
100	1,6275	—	1,8554	2,0061	—

Man erkennt nach obiger Tabelle, daſs im Allgemeinen die Alaune sich bis etwa 60° allmählich und regelmäſsig ausdehnen. Von da an wächst die Ausdehnung rapide. Die genaueren kritischen Temperaturen hierfür sind : für Chromalaun 52°, Kaliumalaun 57°, Cäsiumalaun 68°, Ammoniumalaun 70°, Rubidiumalaun 74°; bis zu diesen resp. Temperaturen indeſs findet man für den linearen Ausdehnungscoëfficienten δ (von 0 bis 60°) von

Ammoniumalaun . . . . $\delta = 0,0000258$
Kaliumalaun . . . . . $\delta = 0,0000267$
Rubidiumalaun . . . . . $\delta = 0,0000263$
Cäsiumalaun . . . . . $\delta = 0,0000262$
Kaliumchromalaun . . . $\delta = 0,0000246.$

Diese Zahlen können innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler als gleich angesehen werden; woraus sich ergiebt, daſs sich die Alaune zwischen 0 und 60° *gleichmäſsig* ausdehnen. In Rücksicht darauf, daſs diese (isomorphen) Alaune zusammenkrystallisiren können, kann man auch diese Eigenschaft so fassen, daſs sie beruht auf der oben nachgewiesenen, der Gleichheit ihres Ausdehnungscoëfficienten. Demnach scheint es, daſs alle wirklich *isomorphen Körper* entweder den gleichen oder nahezu den gleichen Ausdehnungscoëfficienten besitzen. Schlieſst man hiernach umgekehrt, daſs ihnen ebenfalls der gleiche

Coëfficient der Compression zukomme, so finden auf Grund dieser Hypothese zwischen isomorphen Körpern offenbar ähnliche Verhältnisse wie zwischen Gasen statt : daſs nämlich der Quotient aus specifischem Gewicht durch das Molekulargewicht dieselbe Zahl ist. Dieſs würde bedeuten, in Analogie mit dem Avogadro'schen Gesetz, daſs alle isomorphen Körper, bei welchen diese Verhältnisse stattfinden, wirklich eine gleiche Anzahl von Atomen im Molekül enthalten. Bei obigen Alaunen schwankt in der That der Quotient aus specifischem Gewicht durch das Molekulargewicht in Grenzen, welche auf Beobachtungsfehler zurückzuführen sind :

	Spec. Gewicht bei 0°	Molekulargewicht	Quotient
Ammoniumalaun . . .	1,6357	907	0,001803
Kaliumalaun	1,7546	949	0,001848
Rubidiumalaun . . .	1,8667	1041	0,001793
Cäsiumalaun	2,0215	1137	0,001779
Kaliumchromalaun . .	1,8278	998	0,001831

Im Anschluſs an obige Untersuchungen hat Derselbe (1) auch noch andere isomorphe Salze in den Kreis Seiner Untersuchungen gezogen. Diese betrafen die Körper : *Kalium-, Ammonium-, Rubidiumsulfat* und *Kaliumchromat*, bei welchen sich herausstellte, daſs diese mit Ausnahme von Kaliumsulfat zwischen 0 und 100° nahezu den gleichen Ausdehnungscoëfficienten besitzen :

Temperatur	Kaliumsulfat		Ammoniumsulfat		Rubidiumsulfat		Kaliumchromat	
	Ausdehnung	Dichte	Ausdehnung	Dichte	Ausdehnung	Dichte	Ausdehnung	Dichte
0°	1,000000	2,6651	1,000000	1,7763	1,000000	3,6438	1,000000	2,7403
10	1,000878	2,6627	1,000846	1,7748	1,000976	3,6402	1,001064	2,7374
20	1,001904	2,6603	1,001667	1,7734	1,001952	3,6367	1,002114	2,7345
30	1,002768	2,6577	1,002463	1,7719	1,002872	3,6333	1,003140	2,7317
40	1,003767	2,6551	1,003391	1,7703	1,003820	3,6299	1,004228	2,7288
50	1,004631	2,6522	1,004413	1,7685	1,004761	3,6256	1,004816	2,7258
60	1,006022	2,6492	1,005431	1,7667	1,006012	3,6220	1,006439	2,7227
70	1,007376	2,6456	1,006910	1,7641	1,007004	3,6181	1,007729	2,7169
80	1,008768	2,6420	1,008289	1,7617	1,008194	3,6142	1,009023	2,7110
90	1,010521	2,6366	1,009692	1,7593	1,009644	3,6089	1,010263	2,7102
100	1,012645	2,6311	1,011191	1,7567	1,011148	3,6036	1,011344	2,7095

(1) Belg. Acad. Bull. [3] 4, 197; Ber. 1882, 1940.

Das Kaliumsulfat dehnt sich hiernach zwischen 0 und 100° fast um das Zehnfache mehr aus wie die anderen Sultfate und das Chromat. Dividirt man wieder zum Vergleich das specifische Gewicht obiger Salze durch das Molekulargewicht, so erhält man folgende Werthe, beziehungsweise mittelst des umgekehrten Quotienten folgende Molekularvolume :

		Molekularvolume
K_2SO_4	0,015316	65,28
$(NH_4)_2SO_4$	0,013664	73,13
Rb_2SO_4	0,013657	73,22
K_2CrO_4	0,014120	70,86.

Die Zahlen zeigen, dafs also in Wirklichkeit in 1 Volum Kaliumsulfat mehr Moleküle als in 1 Vol. der anderen Salze enthalten sind. Ein einfacher Zusammenhang der Gröfsen für Kaliumsulfat und die übrigen Körper läfst sich aber nicht sogleich erkennen. — Gegen einige Bemerkungen von O. Pettersson (1), welcher auf Seine (2) diefsbezüglichen früheren Untersuchungen aufmerksam macht, giebt Spring (3) Gegenbemerkungen.

E. Lellmann (4) beobachtete die Bildung einer *physikalisch-isomeren* Modification von *Dibromdiamidodibenzoyldiphenyl* (Dibenzoyldiamidodibromdiphenyl) (5), als Er dasselbe nach dem Schmelzen im Röhrchen (195°) rasch aus dem Bade herausnahm. Die Substanz schmolz nun zum zweiten Male bei 99°, welcher Schmelzpunkt der physikalisch-isomeren Modification zukommt. Diese bildet sich durch langsames Abkühlen des bei 195° geschmolzenen Körpers nicht und sie kann in die ursprüngliche zurückverwandelt werden dadurch, dafs man sie höher, auf 130°, erhitzt. Hierbei erstarrt die bei 99° geschmolzene Masse vorübergehend und schmilzt sodann wieder bei 195°. Es scheint, dafs dieser Procefs der Ueberführung von einer Modification in die andere beliebig oft wiederholt werden könne.

(1) Ber. 1882, 1739. — (2) JB. f. 1874, 11. — (3) Ber. 1882, 1944. — (4) Ber. 1882, 2835. — (5) Siehe JB. f. 1864, 521 (Dibromdiamidodiphenyl).

B. Brauner (1) verbreitet sich über die Frage der Stellung der seltenen *Erdmetalle* im *periodischen System* der Elemente. Gegenüber Nilson und Pettersson (2) ist Er der Meinung, daſs allerdings diese Metalle in das periodische System einzureihen sind, freilich mit modificirten Atomgewichten. So giebt Er dem *Cerium* das *Atomgewicht* 141 mit dem Oxyd CeO_2, dem *Didym* 146,6 mit dem Oxyd Di_2O_5, dem *Lanthan* das übliche 139 mit dem Oxyd La_2O_3. Die Existenz der Verbindungen $CeF_4 . H_2O$ und $3 KF . 2 CeF_4$ sowie das spec. Volum des *Didympentoxyds* ($^1/_2$ Vol. $Di_2O_5 = 34,8$) läſst diese Annahme zu.

J. A. R. Newlands (3) betont von Neuem (4) die Priorität Seiner (5) Entdeckung des *periodischen Gesetzes*.

A. Joly (6) wiederholte die Versuche von Berthelot und Longuinine (7) über die *Neutralisations*phänomene der *Phosphorsäure*, in der Er statt Lackmus das Orange 3 (8) oder einen anderen Farbstoff : *Helianthin* (wahrscheinlich identisch mit diesem) oder das Tropäolin OO (9) verwendete. Es ergaben sich hierbei übereinstimmende und mit den früheren (7) gleichen Resultate.

M. Menschutkin (10) setzte in Seinen (11) Untersuchungen über die *Geschwindigkeit* und *Grenze* der *Esterbildung* diejenigen über die *Reactionswerthe* der Componenten der *Säuren* fort. Die Versuche wurden ganz analog den früheren angestellt und zwar für die einbasischen Säuren die Verbindungscoëfficienten mit dem *Isobutylalkohol* bestimmt. Diese Säuren zeigen gegenüber den secundären u. s. w. die höchsten Geschwindigkeiten und sind die letzteren höher bei den ungesättigten als bei den gesättigten Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt :

(1) Ber. 1882, 115; Chem. Centr. 1882, 84 (Ausz.). — (2) Vgl. die Bemerkung JB. f. 1880, 4. — (3) Chem. News **46**, 278 (Corresp.). — (4) JB. f. 1875, 7. — (5) JB. f. 1864, 16; f. 1865, 17. — (6) Compt. rend. **94**, 529. — (7) JB. f. 1875, 69. — (8) JB. f. 1879, 1023. — (9) JB. f. 1879, 467; siehe auch JB. f. 1878, 1055. — (10) J. pr. Chem. [2] **25**, 193; Chem. Centr. 1882, 792 (Ausz.). — (11) JB. f. 1877, 321 ff.; f. 1878, 513 ff.; f. 1879, 313 ff.; f. 1880, 600, 752; f. 1881, 15 bis 21.

				Verbindungscoëfficienten	
				Geschw.	Grenze
$C_nH_{2n}O_2$	Ameisensäure	CH_2O_2	. . .	100	100
	Essigsäure	$C_2H_4O_2$	. . .	71,9	104,8
	Propionsäure	$C_3H_6O_2$	. . .	66,7	106,9
	Norm. Buttersäure	$C_4H_8O_2$	. . .	53,9	108,2
	Norm. Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	. . .	53,6	108,7
	Norm. Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	. . .	50,0	110,3
$C_nH_{2n-2}O_2$	Hydrosorbinsäure	$C_6H_{10}O_2$	. . .	69,7	110,4
$C_nH_{2n-8}O_2$	Phenylessigsäure	$C_8H_8O_2$	. . .	79,1	115,0
	Phenylpropionsäure	$C_9H_{10}O_2$	. . .	65,2	112,1.

Für die Ermittelung der Reactionswerthe der sogenannten „Variablen“ sind die Aetherificirungsdata dieser Säuren mit denen der Ameisensäure zu vergleichen. Man erhält auf die Weise :

Primäre Reste				Reactionswerthe Geschw.	Grenze
		CH_3	. . .	— 28,1	+ 4,8
$(CH_3)CH_2$	=	C_2H_5	. . .	— 33,3	+ 6,9
$(C_2H_5)CH_2$	=	C_3H_7	. . .	— 46,1	+ 8,2
$(C_4H_9)CH_2$	=	C_5H_{11}	. . .	— 46,4	+ 8,7
$(C_6H_{13})CH_2$	=	C_7H_{15}	. . .	— 50,0	+ 10,3
$(C_4H_7)CH_2$	=	C_5H_9	. . .	— 30,3	+ 10,4
$(C_6H_5)CH_2$	=	C_7H_7	. . .	— 20,9	+ 15,0
$(C_6H_5\text{-}CH_2)CH_2$	=	C_8H_9	. . .	— 34,8	+ 12,1.

Hiernach wird also die Geschwindigkeit durch die Substitution von CH_3 u. s. w. in die Ameisensäure erniedrigt und die Grenze der Aetherificirung erhöht. Macht man eine Zusammenstellung der Daten einer gesättigten gegenüber der ungesättigten Reihe, so erkennt man, dafs durch Eintritt des Wasserstoffs in die Radicale die Grenze der Aetherificirung sich vermindert. — Für *secundäre einbasische Säuren* ergab sich, dafs sie sich in Rücksicht auf die Geschwindigkeit allerdings erheblich, auf die Grenze indefs sehr wenig unterscheiden. Untersucht wurden die folgenden :

		Verbindungscoëfficienten Geschw.	Grenze
$C_nH_{2n}O_2$	Dimethylessigsäure	43,4	108,2
	Methyläthylessigsäure . . .	30,3	114,8
$C_nH_{2n-2}O_2$	Crotonsäure	19,6	112,3
$C_nH_{2n-10}O_2$	Zimmtsäure	18,7	116,3,

woraus sich berechnet :

		Reactionswerthe	
		Geschw.	Grenze
$(CH_3)_2CH$	$= C_3H_7$ . . .	— 53,0	+ 8,2
$(CH_3, C_2H_5)CH$	$= C_4H_9$ . . .	— 64,4	+ 14,8
$(CH_2\text{-}CH)CH$	$= C_3H_5$ . . .	— 80,4	+ 12,3
$(C_6H_5\text{-}CH)CH$	$= C_8H_7$ . . .	— 81,3	+ 16,3.

Der Unterschied der Reactionswerthe der secundären (Isopropyl) von den primären (Propyl) Radicalen ergiebt sich somit für die Geschwindigkeit als ein sehr erheblicher. — Die *tertiären einbasischen* Säuren weisen unter allen Säuren die kleinsten Geschwindigkeiten und die höchsten Grenzen auf; folgende Beispiele können dafür dienen :

			Verbindungscoëfficienten	
			Geschw.	Grenze
$C_nH_{2n}O$	Trimethylessigsäure	$C_5H_{10}O_2$ . . .	11,8	113,1
	Dimethyläthylessigsäure	$C_6H_{12}O_2$ . . .	4,8	115,4
$C_nH_{2n-4}O_2$	Sorbinsäure	$C_6H_8O_2$ . . .	12,9	116,3
$C_nH_{2n-8}O_2$	Benzoësäure	$C_7H_6O_2$ . . .	13,9	112,9
	Nitrobenzoësäure	$C_7H_5(NO_2)O_2$.	40,1	114,3
	p-Toluylsäure	$C_8H_8O_2$ . . .	10,7	119,1
	Cuminsäure	$C_{10}H_{12}O_2$ . . .	10,1	118,1,

wonach sich ermittelt :

		Reactionswerthe	
		Geschw.	Grenze
$(CH_3)_3C$	$= C_4H_9$	— 86,5 (?)	+ 13,1
$(CH_3)_2(C_2H_5)C$	$= C_5H_{11}$	94,4 (?)	+ 15,4
$(C_4H_7)C$	$= C_5H_7$	87,1	+ 16,3
$(C_5H_5)C$	$= C_6H_5$	86,1	+ 12,9
$(C_6H_4\text{-}NO_2)$ C	$= C_6H_4(NO_2)$ . . .	59,9	+ 14,3
$(C_6H_4\text{-}CH_3)$ C	$= C_7H_7$	89,3	+ 19,1
$(C_6H_4\text{-}C_3H_7)C$	$= C_9H_{11}$	89,9	+ 18,1.

Stellt man die Reactionswerthe für die normalen, secundären und tertiären Radicale, die sich aus obigen Tabellen ergeben, zusammen, so erhält man :

			Reactionswerthe	
			Geschw.	Grenze
$(C_2H_5)CH_2$	$= C_3H_7$	primäres	— 46,1	+ 8,2
$(CH_3)_2CH$	$= C_3H_7$	secundäres . . .	— 53,0	+ 8,2
$(C_2H_5, CH_3)CH$	$= C_4H_9$	secundäres . . .	— 64,4	+ 14,8
$(CH_3)_3C$	$= C_4H_9$	tertiäres	— 86,5 (?)	+ 13,1
$(C_4H_9)CH_2$	$= C_5H_{11}$	primäres	— 46,4	+ 8,7
$[C_2H_5, (CH_3)_2]C$	$= C_5H_{11}$	tertiäres	— 94,4 (?)	+ 15,4
$(C_6H_5)CH_2$	$= C_7H_7$	primäres	— 20,9	+ 15,0
$(C_6H_4\text{-}CH_3)C$	$= C_7H_7$	tertiäres	— 89,8	+ 19,1.

Man erkennt also hieraus, daſs von primären, secundären und tertiären Radicalen sich bei den letzteren die Geschwindigkeiten am erheblichsten vermindern. — Stellt man die Säuren mit ihren Reactionswerthen derart zusammen, daſs untersucht wird, welchen Einfluſs die Substitution der Gruppen $(CH_3)_x$ besitzt, so zeigt sich auch hier wie bei den Alkoholradicalen wesentlich eine um so gröſsere Abnahme der Geschwindigkeit, je mehr Gruppen CH_3 zur secundären, beziehungsweise tertiären Substitution gekommen sind :

		Verbindungscoëfficienten	
		Geschw.	Grenze
Essigsäure	$CH_3\text{-}COOH$	71,9	104,8
Propionsäure	$CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOH$	66,7	106,9
Dimethylessigsäure	$(CH_3)_2CH\text{-}COOH$	43,4	108,2
Trimethylessigsäure	$(CH_3)_3C\text{-}COOH$	11,8	113,1.

Auch zeigt sich, daſs die tertiäre Substitution die Geschwindigkeit erheblich mehr als die secundäre beeinträchtigt und diese mehr als die primäre. — Aus obigen sowie den früheren Untersuchungen Menschutkins geht demzufolge hervor, daſs man die *Isomerie* von *Alkoholen* sowie *Säuren* messen kann durch die Aetherificirung; es wird die *Substitution* je nach ihrer Art von analogen Veränderungen in der Aetherificirung begleitet.

N. Menschutkin (1) hat Seine (2) Untersuchungen über den Einfluſs der Isomerie der *Säuren* und *Alkohole* noch ein-

(1) J. pr. Chem. [2] **25**, 103; Chem. Centr. 1882, 154 (Ausz.). — (2) JB. f. 1879, 313; f. 1880, 600, 752 f., 816.

mal (1) ausführlich veröffentlicht. Er ist der Meinung, dafs die *Isomerie* sich mit Hülfe ihrer Aetherificirungsdata besser als nach den gebräuchlichen Methoden bestimmen lasse. Bestimmt man auf diese Weise die Isomerie der Alkohole mit Hülfe der Essigsäure, so ist unbedingt nöthig, dafs die letztere absolut rein und wasserfrei sei (Schmelzpunkt 16,8°). Zweckmäfsig schüttelt man dazu Fractionen, welche bei 10° krystallisiren, mit Phosphorsäureanhydrid und destillirt später ab. Ferner hat man für die Aetherificirungsdata titrirtes Barytwasser nöthig, welches man vollkommen klar auf die Weise erhält, dafs man 25 g gewässertes Barythydrat in 1 Liter Wasser löst und nun die Flüssigkeit einige Tage hinstellt, ehe man sie verwendet. Endlich ist die zur Untersuchung kommende Substanz (Alkohol oder Säure) gleichfalls im Zustand völliger Reinheit zu verwenden. Die Methode selbst ist früher (2) bereits beschrieben. — Folgende Aetherificirungsdata sind den früher gegebenen hinzuzufügen :

		Geschw.	Grenze
1) Alkohole :			
Aethylisobutylcarbinol	$C_7H_{14}O$	18,23	63,06
Menthol	$C_{10}H_{20}O$	15,29	61,49
Borneol	$C_{10}H_{18}O$	25,12	?
Aethylphenylcarbinol	$C_9H_{12}O$	18,89	?
Diphenylcarbinol	$C_{13}H_{12}O$	21,99	
2) Säuren :			
Phenylessigsäure	$C_8H_8O_2$	48,82	73,87
Phenylpropionsäure	$C_9H_{10}O_2$	40,26	72,02
Aethyldimethylessigsäure	$C_6H_{12}O_2$	3,48	74,15
Aethylcrotonsäure	$C_6H_{10}O_2$	2,97	69,29
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	42,94	70,18
Norm. Pyroweinsäure	$C_5H_8O_4$	50,21	73,91
Secundäre Pyroweinsäure	$C_5H_8O_4$	43,85	73,52
Terephtalsäure	$C_8H_6O_4$	0	?

R. Schiff (3) untersuchte die Beziehungen des *Molekularvolums* von Verbindungen zu ihrer *Atomverkettung*. Da es sich herausstellte, dafs die von Kopp (4) gegebenen Werthe für

(1) JB. f. 1881, 656. — (2) JB. f. 1877, 321. — (3) Ber. 1882, 1270. — (4) JB. f. 1855, 21.

Kohlenstoff und Wasserstoff (C = 11; H = 5,5), wie auch durch andere Versuche bekannt, in Verbindungen aufserordentlich wechseln, so wurde von der Benutzung dieser Zahlen völlig abstrahirt. Das *Atomvolum* des *Kohlenstoffs* ist veränderlich, wie Schiff fand, und zwar sowohl für Aenderung der Atomverkettung bei gleichartiger Beanspruchung der Valenz als auch für die sogenannte Doppelbindung, das heifst lückenhafte Aneinanderreihung (1). In der *Fettreihe* gilt (beim Siedepunkte) das Gesetz, dafs die *normale* Verbindung, bei höherem Siedepunkte, geringere Dichte und gröfseres Molekularvolum, dagegen die *secundäre* Verbindung, bei niederem Siedepunkte, gröfsere Dichte und kleineres Molekularvolum besitzt. In der *aromatischen Reihe* besitzt die nur mit einer Seitenkette versehene Verbindung, bei niederem Siedepunkte, gröfsere Dichte und kleineres Molekularvolum; die mit mehreren Seitenketten, bei höherem Siedepunkte, geringere Dichte und gröfseres Molekularvolum. Zwei nach diesen Regeln vergleichbare Substanzen, von denen die erstere zwei Atome Kohlenstoff mehr als die zweite, diese vier Atome Wasserstoff weniger als die erstere (Fettkörper und aromatische Verbindungen) enthält, haben genau gleiches Molekularvolum :

Normales Hexan	C_6H_{14}	=	139,7
m-Xylol	C_8H_{10}	=	139,7
Secundäres Hexan	C_6H_{14}	=	138,7
Aethylbenzol	C_8H_{10}	=	138,9
Normales Heptan	C_7H_{16}	=	162,5
Mesitylen	C_9H_{12}	=	162,4
Secundäres Heptan	C_7H_{16}	=	161,9
Aethyltoluol	C_9H_{12}	=	161,9
Diisobutyl	C_8H_{18}	=	184,46
Cymol	$C_{14}H_{10}$	=	184,46.

Hiernach wäre das Molekularvolum von 4 C = 2 H, jedoch nur bei nach Obigem genau vergleichbaren Substanzen. — Für gesättigte Verbindungen, welche eine gleiche Anzahl Kohlenstoff- und wechselnde Anzahl Wasserstoffatome enthalten, ist

(1) Brühl, JB. f. 1881, 1110.

anscheinend der stetige Werth des Wasserstoffs = 5,6. — Um die Volumdifferenz zwischen Kohlenstoffatomen mit einfacher und sogenannter Doppelbindung zu erfahren, wurden I.) einerseits zwei gesättigte und eine ungesättigte Verbindung von solcher Beschaffenheit verglichen, dafs sie alle drei auf eine gleiche Anzahl Kohlenstoffatome eine verschiedene von Wasserstoffatomen enthielten; letztere indefs in der Art, dafs die der ungesättigten Verbindung in Menge mehr als die eine und weniger als die zweite gesättigte betrugen. II.) Andererseits kam zum Vergleich eine gesättigte und eine durch Mindergehalt von zwei Atomen Wasserstoff hiervon unterschiedene ungesättigte Verbindung. So ergab nach I.) der Betrag von Diisobutyl C_8H_{18}, Caprylen C_8H_{16} und Aethylbenzol C_8H_{10} einen Betrag von 4,07 für die „Lücke" (Werth der „Doppelbindung"); normales Hexan C_6H_{14}, Diallyl C_6H_{10} und Benzol C_6H_6 für jede „Lücke" = 4,03. Nach II.) ergab sich für secundäres Pentan C_5H_{12} und Valerylen C_5H_8 der Werth der beiden „Lücken" = 8,03, einer jeden Lücke hiernach = 4,01; Allylalkohol und Propylalkohol = 4,10; Propylacetat und Allylacetat = 3,96; secundäres Pentan und Amylen = 3,98; Allyl- und Propylchlorid = 4,00. Hiernach wäre mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, dafs eine jede „Lücke" (zweifache gegenüber der einfachen Bindung) das Volum einer Verbindung um vier Einheiten erhöht. — In einem Referat von P. Blaserna und S. Cannizzaro(1) über diese Arbeit, welche mit einigen mathematischen Erweiterungen der „Academia dei Lincei" vorgelegt wurde, wird noch eine Formel in Berücksichtigung der *kritischen Temperatur* abgeleitet, wonach bei letzterer in einem Volum 8 Drittel mehr Moleküle enthalten sind als in einem gleichen Volum eines permanenten Gases. Diefs wäre mithin eine *Erweiterung* des Avogadro'schen Gesetzes.

Zu ähnlichen Resultaten, wie Schiff (oben) und unabhängig von Diesem sowie fast zu gleicher Zeit mit Ihm, kam A. Zander (2). Letzterer untersuchte eine grofse Anzahl von

(1) Gazz. chim. ital. **12**, 468. — (2) Ann. Chem. **214**, 138; siehe auch Ber. 1882, 1430.

specifischen Voluminen bekannter Körper, die theils in völliger Reinheit aus Fabriken bezogen, theils sorgfältig nach bekannten Methoden bereitet wurden. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt :

Verbindungen	Formel	Siedepunkt	Spec. Gewicht bei 0°	Spec. Gewicht bei d. Siedepunkten	Volum bei d. Siedep. (für 0° = 1 gesetzt)	Sp. Volumen Zander	Sp. Volumen Mittel a. allen Beobacht.	Diff.
Allylalkohol	$C_3H_5(OH)$	96,5°	0,8714	0,7830	1,11453	73,9	74,0	+0,1
Allylchlorid	C_3H_5Cl	46,0	0,9610	0,9002	1,06747	84,7	84,9	+0,2
Allylbromid	C_3H_5Br	70-71	1,4593	1,3333	1,09417	90,5	90,5	—
Allyljodid	C_3H_5J	102,5 bis 102,8	1,8696	1,6601	1,12602	100,9	101,2	+0,3
Allyläther	$(C_3H_5)_2O$	94,3	1,8223	0,7217	1,14097	135,5	—	—
Diallyl	C_6H_{10}	59,5	0,7074	0,6508	1,08681	125,7	126,5	+0,8
Diallylanilin	$C_6H_5N(C_3H_5)_2$	243,5 bis 244,5	0,9680	0,7667	1,26045	225,2	—	—
Triallylamin	$(C_3H_5)_3N$	155-56	0,8206	0.6826	1,20229	200,3	—	—
Propylalkohol	C_3H_7OH	97,4°	0,8177	0,7369	1,10956	81,2	81,1	—0,1
Isopropylalkoh.	C_3H_7OH	82,7 bis 82,9	0,7996	0,7231	1,10565	82,8	82,5	—0,3
Propylchlorid	C_3H_7Cl	46,5	0,9123	0,8536	1,06876	91,7	91,4	—0,3
Isopropylchlor.	C_3H_7Cl	36,5	0,8825	0,8326	1,05699	94,0	93,6	—0,4
Propylbromid	C_3H_7Br	71,0	1,3835	1,2639	1,09465	97,0	97,2	+0,2
Isopropylbrom.	C_3H_7Br	60,0	1,3397	1,2368	1,08312	99,2	99,2	—
Propyljodid	C_3H_7J	102,5	nach	1,5867	—	106,8	106,9	+0,1
Isopropyljodid	C_3H_7J	89,0	Brown	1,5650	—	108,3	108,4	+0,1
Propyläther	$(C_3H_7)_2O$	90,7	0,7633	0,6743	1,13220	150,9	—	—
Isopropyläther	$(C_3H_7)_2O$	68,5 bis 69,0	0,7435	0,6715	1,10733	151,6	—	—
Dipropyl	C_6H_{14}	69,0	0,6753	0,6129	1,10171	140,0	139,8	—0,2
Diisopropyl	C_6H_{14}	58,0	0,6829	0,6286	1,08636	136,5	136,3	—0,2
Dipropylanilin	$C_6H_5N(C_3H_7)_2$	245,4	0,9240	0,7267	1,27156	243,1	—	—
Diisopropylanil.	$C_6H_5N(C_3H_7)_2$	221,0	0,9338	0,7504	1,24466	235,4	—	—
Tripropylamin	$(C_3H_7)_3N$	156,5	0,7699	0,6426	1,19830	222,1	—	—
Aceton	C_3H_6O	56,3	0,8125	0,7489	1,08505	77,3	77,2	—0,1
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	140,5 bis 140,9	1,0199	0,8657	1,17811	85,3	85,5	+0,2
Propylenbromid	$C_3H_6Br_2$	141,5 bis 141,9	1,9617	1,6944	1,15783	118,9	118,4	—0,5
Trimethylenbromid	$C_3H_6Br_2$	165,0	2,0060	1,7101	1,17300	117,8	117,1	—0,7
Propylenglycol	$C_3H_6(OH)_2$	188-89						
Trimethylen-			1,0527	0,8899	1,18289	85,2	85,2	—
glycol	$C_3H_6(OH)_2$	214,0°	1,0625	0,9028	1,17701	84,0	84,0	—

Hiernach tritt deutlich die Verschiedenheit der *Propyl-* von den *Isopropylverbindungen,* welche rücksichtlich der spec. Volumina stattfindet, hervor. Es zeigen zwar die normalen Verbindungen gegenüber den anderen bald ein gröfseres bald ein geringeres specifisches Volum, indefs ist dasjenige von *Propylalkohol, Propylchlorid, Propylbromid* und *Propyljodid* kleiner als das der entsprechenden Metameren. Stellt man ferner die specifischen Volumina der Normalpropylverbindungen und *Allylverbindungen* zusammen, so erkennt man, dafs erstere mit einer gröfseren Zahl als letztere in der Tabelle auftreten. Berechnet man aber nach den von Kopp (1) gegebenen Zahlen für C, H und O u. s. w. die specifischen Volumina dieser Körper, so zeigt es sich, dafs diejenigen für Allylverbindungen in Wahrheit erheblich gröfser sind als es nach der Berechnung sein sollte, falls man für diese die gefundenen Gröfsen der analog zusammengesetzten Normalpropylverbindungen zur Grundlage nimmt. Es zeigt diefs folgende Tabelle :

Verbindungen	Formel	Spec. Vol. Zander	Differenz	Spec. Vol. Mittel d. Beobachtungen	Differenz
Propylalkohol	C_3H_8O	81,2	7,3	81,1	7,1
Allylalkohol	C_3H_6O	73,9		74,0	
Propylchlorid	C_3H_7Cl	91,7	7,0	91,4	6,5
Allylchlorid	C_3H_5Cl	84,7		84,9	
Propylbromid	C_3H_7Br	97,0	6,5	97,2	6,7
Allylbromid	C_3H_5Br	90,5		90,5	
Propyljodid	C_3H_7J	106,8	5,9	106,9	5,7
Allyljodid	C_3H_5J	100,9		101,2	
Propyläther	C_3H_7-O-C_3H_7	150,9	15,4=2 × 7,7		
Allyläther	C_3H_5-O-C_3H_5	135,5			
Dipropyl	C_3H_7-C_3H_7	140,0	14,3=2 × 7,1	139,8	13,3=2 × 6,6
Diallyl	C_3H_5-C_3H_5	125,7		126,5	
Dipropylanilin	$C_6H_5N(C_3H_7)_2$	243,1	17,9=2 × 8,9		
Diallylanilin	$C_6H_5N(C_3H_5)_2$	225,2			
Tripropylamin	$N(C_3H_7)_3$	222,1	21,8=3 × 7,3		
Triallylamin	$N(C_3H_5)_3$	200,3			

(1) JB f. 1855, 21.

Aehnliches findet sich auch bei der Zusammenstellung von Allyl- und *Isopropylverbindungen* :

Verbindungen	Formel	Spec. Vol. Zander	Differenz	Spec. Vol. Mittel d. Beobachtungen	Differenz
Isopropylalkohol Allylalkohol	C_3H_8O C_3H_6O	82,8 73,9	8,9	82,5 74,0	8,5
Isopropylchlorid Allylchlorid	C_3H_7Cl C_3H_5Cl	94,0 84,7	9,3	93,6 84,9	8,7
Isopropylbromid Allylbromid	C_3H_7Br C_3H_5Br	99,2 90,5	8,7	99,2 90,5	8,7
Isopropyljodid Allyljodid	C_3H_7J C_3H_5J	108,3 100,9	7,4	108,4 101,2	7,2
Isopropyläther Allyläther	C_3H_7-O-C_3H_7 C_3H_5-O-C_3H_5	151,6 135,5	16,1 = 2 × 8,0	— —	—
Diisopropyl Diallyl	C_3H_7-C_3H_7 C_3H_5-C_3H_5	136,5 125,7	10,8 = 2 × 5,4	136,3 126,5	9,8 = 2 × 4,9
Diisopropylanilin Diallylanilin	$C_6H_5N(C_3H_7)_2$ $C_6H_5N(C_3H_5)_2$	235,4 225,2	10,2 = 2 × 5,1	— —	—

Auch bei diesen Verbindungen ist die Differenz meistens erheblich geringer als der Kopp'schen Zahl 2 × 5,5 = 11 entspricht. Stellt man (wie diefs im Original geschehen) sämmtliche der oben angeführten Verbindungen mit ihren wirklichen specifischen Volumen und den nach Kopp berechneten zusammen, so ergiebt sich zwar in den Differenzen keine bestimmte Gesetzmäfsigkeit zu erkennen, aber es zeigt sich allgemein, dafs dieselben leidlich grofsen Schwankungen, sowohl nach der positiven als nach der negativen Seite unterliegen.

Als Einleitung zu obigen Untersuchungen hat W. Lossen (1) eine gröfsere Abhandlung geschrieben, welche sich im Auszuge nicht wiedergeben läfst und welche eigene Beobachtungen nicht

(1) Ann. Chem. 221, 81 bis 137.

enthält. Er macht in ihr wesentlich auf die Schwierigkeit, aber auch die Nützlichkeit *volumetrischer Untersuchungen* aufmerksam.

H. Schröder (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *Volumconstitution flüssiger Verbindungen* und das *Steren*gesetz (3) fortgesetzt. Zum Gegenstand Seiner weiteren Versuche hat Er die *Stickstoffverbindungen* gemacht, wobei Er fand, daſs das *Stickstoffatom* in den bis dahin untersuchten Verbindungen (Aromatische Amine, Pyridin, Picolin, Collidin, Lutidin, Cyanverbindungen, Nitroverbindungen) den Raum einer Stere einnimmt, sofern es nicht mit mehreren Bindungen an einem Kohlenstoffatom gebunden ist. Im letzteren Falle kommen ihm 2 Steren Raumerfüllung zu. — Bei den *Schwefelverbindungen* findet Er sowohl für das freie als für das einwerthig gebundene Atom *Schwefel* (als zweiwerthig angesehen) die Raumerfüllung von 3 Steren; hingegen für den mit 2 Valenzen an einem Kohlenstoffatom gebundenen 4 Steren. Der sogenannte vierwerthige Schwefel besitzt hingegen sowohl im flüssigen als festen Zustand wahrscheinlich die Raumerfüllung von 2 Steren und diese scheint auch in Verbindungen allgemein wiederzukehren. Er folgert aus der beobachteten Volumconstitution des *Schwefelsäureanhydrids*, daſs dasselbe nicht die Formel habe, wonach der Schwefel darin sechswerthig sei, sondern eine solche, daſs dieser darin als vierwerthig erscheint = $O{=}S\langle{}^{O}_{O}|$. — Für die *Jodverbindungen* wurden namentlich die Jodalkyle untersucht, wobei sich für das *Jod* die Raumerfüllung von 5 Steren ergab. — Das *Brom* erfüllt in den Bromalkylen und in solchen Bromiden, in welchen das Brom zugleich mit Wasserstoff an einem Kohlenstoffatom gebunden sich befindet, den Raum von 4 Steren; das *Chlor* in den Chloralkylen und den Chloriden, in welchen es zugleich mit Wasserstoff an einem Kohlenstoffatom sich ge-

(1) Ann. Phys. [2] **16**, 660. — (2) JB. f. 1881, 32; f. 1880, 22. — (3) JB. f. 1874, 10; f. 1876, 19; f. 1877, 40 ff.; f. 1878, 26; f. 1879, 31.

bunden hat, den Raum von 3 Steren. — Am Schlusse Seiner Abhandlung giebt Schröder eine tabellarische Uebersicht über die sämmtlichen bis jetzt von Ihm erhaltenen, beziehungsweise berechneten Resultate.

E. Warburg und L. v. Babo (1) untersuchten den Zusammenhang zwischen *Dichte* und *Viscosität* von Gasen, zunächst nur für *Kohlensäure*. In der untenstehenden Tabelle, welche die Resultate angiebt, bezeichnet t die Temperatur, welche mit dem Luftthermometer bestimmt wurde; s die Dichte, die für die oberhalb des kritischen Punkts hinaus erwärmte Substanz auf die Weise sich feststellen liefs, dafs ein Quantum Kohlensäure, welches jedesmal beim Uebergang von einer gröfseren zu einer kleineren Dichte aus dem Apparat, dessen Volum bekannt war, herausgelassen, gemessen wurde (die Dichtigkeit der Masse im Apparat wurde nach Beendigung der Versuche aus dem sodann etwa 30 atm betragenden Druck berechnet). Als Mafs des Drucks p kam der umgekehrte Werth des Volums einer Stickstoffmasse bei constanter Temperatur in Anwendung, welches letztere bei dem Druck einer Atmosphäre = 1 gesetzt wurde. Der Reibungscoëfficient μ liefs sich berechnen mittelst der Methode der Strömung durch Capillarröhren auf die Weise, dafs die betreffende vertical gestellte Capillare unten in ein in Quecksilber tauchendes Mefsrohr mündete, sowie oben in einen Raum A, welcher von dem übrigen Raum B des Apparats durch einen Hahn zeitweilig getrennt und in welchem sodann durch Herauslassen von Kohlensäure eine Druckverminderung erzeugt werden konnte. Nachdem dadurch das Quecksilber in der Mefsröhre gehoben war, wurden die Räume A und B wieder verbunden und aus der Fallzeit des Quecksilbers in der Mefsröhre der Reibungscoëfficient berechnet. λ bezeichnet endlich den Luftgehalt der Kohlensäure in Volumtheilen :

(1) Berl. Acad. Ber. 1882, 509; Phil. Mag. [5] **14**, 51; ausführlich Ann. Phys. [2] **17**, 390.

s	t = 32,6° λ = 0,00074 p	 μ . 10⁶	t = 40,3° λ = 0,00085 p	 μ . 10⁶
0,800	107,3	677	—	—
0,730	88,5	574	114,6	580
0,660	80,7	493	101,6	499
0,590	78,2	414	94,9	426
0,520	77,6	351	91,7	366
0,450	77,2	304	89,2	316
0,380	76,6	270	86,8	275
0,310	74,6	239	82,7	243
0,240	69,9	213	75,9	218
0,170	60,3	188	64,8	196
0,100	48,1	—	45,8	180

Hiernach läfst sich für die oberhalb ihrer kritischen Temperatur (30,9°) befindliche Kohlensäure keine einfache Beziehung zwischen Dichte und Zusammendrückbarkeit erkennen. Dem Maximum der Compressibilität (Minimum der Elasticität $3\frac{dp}{ds}$ nach der Beobachtung) entspricht kein Minimum der Viscosität. Diese (μ) nimmt vielmehr mit wachsender Dichte im stets wachsenden Verhältnifs zu. Sie zeigt indefs bei den Temperaturen 32,6 und 40,3° sich bei gleicher Dichte wenig verschieden, während der Druck zugleich sehr verschieden sein kann; es ist also der Einflufs der Temperatur auf die Viscosität bei constanter Dichte überaus klein. Bei der Dichte 0,1 (fast die fünfhundertfache der normalen) übertrifft der Reibungscoëfficient den normalen (0,000165 für 40,3°) nur um etwa 9 Proc. des letzteren. — Für tropfbar *flüssige* Kohlensäure ergab sich Folgendes :

λ = 0,0018

Viscosität der tropfbarflüssigen Kohlensäure unter dem Druck ihres gesättigten Dampfes

t	s	μ . 10⁶
5	0,922	925
10	0,895	852
15	0,864	784
20	0,827	712
25	0,783	625
29	—	539.

Dieselbe zeigt gegenüber den bisher untersuchten Flüssigkeiten eine sehr viel kleinere Viscosität. Für Wasser ist der Reibungscoëfficient bei 15° 14,6 mal so grofs.

J. A. Groshans (1) entwickelte in einer besonderen Schrift das von Ihm schon früher (2) gegebene *Gesetz :* dafs bei den *Siedepunkten* die *Dichten* der Körper den entsprechenden Summen ihrer Atome proportional seien. Die, wenn auch einfachen, mathematischen Entwicklungen, welche das Werk durchziehen, können im Rahmen dieses Berichts nicht mitgetheilt werden und so läfst sich an dieser Stelle nur hinzufügen, dafs sich für Dichten wässriger, sehr verdünnter Rohrzuckerlösungen und wie es scheint auch für solche anderer *Lösungen* allgemein eine Constante finden läfst, um welche das Wasservolum bei jeder Verdünnung vergröfsert wird; so dafs danach das *Molekularvolum* zwar für jede Verbindung ein verschiedenes, aber für sich constantes wäre (Gleichheit der Temperatur natürlich vorausgesetzt). Ausnahmen von dieser Gesetzmäfsigkeit, namentlich rücksichtlich des gefundenen und nach früherem (2) berechneten Siedepunktes, ist Groshans geneigt, durch Nichthomogenität der betreffenden Körper zu erklären. So glaubt er zum Beispiel, dafs die *Essigsäure* aus einem Gemisch zweier allotroper Modificationen $C_2H_4O_2$ bestehe.

Die bereits von Phipson (3) empfohlene Methode zur Bestimmung des *spec. Gewichts fester Körper* durch Messen der Volumvergröfserung einer Flüssigkeit, in welche sie gebracht wurden und welche sie nicht aufzulösen vermag, ist auch von G. Brügelmann (4) in Anwendung gebracht, welcher neue Beleganalysen mittheilt.

E. Wiedemann (5) beschrieb eine Modification am *Pyknometer* für die Bestimmung des *spec. Gewichts* fester Körper*, darin bestehend, dafs man den Apparat mit einer Luftpumpe

(1) Monit. scientif. [3] **12**, 1027. Ein neues Gesetz, analog dem Gesetz von Avogadro, deutsch von F. Roth, Leipzig 1882. — (2) JB. f. 1867, 63 f. — (3) JB. f. 1862, 3. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 178. — (5) Ann. Phys. [2] **17**, 983.

und einem Trichterrohr (zum Hineinfüllen von ausgekochtem Wasser) in Verbindung bringt. Durch die Luftpumpe wird vorher und nach Einbringen der Substanz, statt sonst durch Auskochen, die Luft entfernt; weshalb das Verfahren auch für Pulver in Anwendung zu bringen ist, die sich beim Kochen mit Wasser zersetzen oder durch dieses im Schweben erhalten werden.

K. Angström (1) untersuchte die *Ausdehnung* des *Wassers* durch Absorption von *Gasen* (2). Mit Hülfe eines Apparats, welcher gestattete, dafs die Bestimmung des Volums bei constanter Temperatur gemacht und dafs die absorbirte Gasmenge genau bestimmt werden konnte, untersuchte Er *Luft*, *Kohlenoxyd*, *Sauerstoff*, *Wasserstoff* und *Kohlensäure*. Es ergab sich hieraus allgemein das Gesetz, dafs die Volumzunahme des Wassers der absorbirten Gasmenge proportional war. Bezeichnet δ die Volumzunahme der Flüssigkeit durch Absorption der Volumeinheit des Gases (Absorptionsdilatationscoëfficient) und β den Absorptionscoëfficienten der Gase für Wasser, $\delta\beta$ die Volumzunahme des Wassers, so hat man :

Gas	δ	β	$\delta\beta$
Stickstoff	0,00145	0,0203	0,0000294
Atmosphärische Luft .	0,00140	0,0247	0,0000346
Kohlenoxyd	0,00127	0,0329	0,0000418
Sauerstoff	0,00115	0,0193	0,0000474
Wasserstoff	0,00106	0,0411	0,0000204
Kohlensäure . . {	0,00125 0,00133	1,7967	0,002246 0,002389

Wenn nach Obigem $^1/\delta$ die Gasvolumina bezeichnet, welche von ursprünglich einer Atmosphäre in dem der Volumzunahme entsprechenden Volum enthalten sind, D den Druck, welcher nöthig ist, um das in Frage stehende Gas vom Volum 1 zu dem Volum δ zu verdichten und V den Werth für die verschiedenen Gase bei einem Druck von 2500 atm, so läfst sich eine

(1) Ann. Phys. [2] **15**, 297. — (2) JB. f. 1877, 67; f. 1881, 72.

Tabelle construiren, wonach man sieht, dafs sich dieselben nach ihrer *Zusammendrückbarkeit* in der gleichen Weise ordnen, wie nach der Volumzunahme des von ihnen absorbirten Wassers :

Gase	$^1/_\delta$	D	V
Stickstoff	685	2520	680
Atmosphär. Luft	714	2630	705
Kohlenoxyd	787	(3200)	710
Sauerstoff	870	(3000)	(810)
Wasserstoff	943	2260	976.

G. F. Rodwell (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *Ausdehnungs*coëfficienten von *Jodsilberlegirungen* auch auf diejenigen von Jodsilber und *Jodkupfer* nach verschiedenen Verhältnissen ausgedehnt. Er fand für :

Zusammensetzung	Ausdehnungscoëfficient
Cu_2J_2 . AgJ	0,00004998
Cu_2J_2 . 2 AgJ	0,00003750
Cu_2J_2 . 3 AgJ	0,00002807
Cu_2J_2 . 4 AgJ	0,00001998
Cu_2J_2 . 12 AgJ	0,00000636.

Das spec. Gewicht der Legirungen schwankt zwischen 5,7302 bis 5,6950 und ist für jede ein wenig höher als das Mittel der spec. Gewichte der Bestandtheile. Der Schmelzpunkt liegt zwischen den Grenzen 493 und 514°, beziehungsweise erreicht dieselben. Für eine jede Legirung wurde auch die Temperatur bestimmt, bei welcher eine Contraction stattfand (Uebergang aus dem molekularen in den plastischen Zustand). Sie betrug :

Zusammensetzung	Temperatur der Contraction
Cu_2J_2 . AgJ	284°
Cu_2J_2 . 2 AgJ	233
Cu_2J_2 . 3 AgJ	214
Cu_2J_2 . 4 AgJ	199
Cu_2J_2 . 12 AgJ	158 .

J. Rufsner (3) untersuchte die *Wärmeausdehnung von Schwefel* (4), *Kautschuk, Hartgummi* (5) und *Guttapercha*. Für

(1) Lond. R. Soc. Proc. **33**, 143. — (2) JB. f. 1881, 46. — (3) Ann. Phys. Beibl. **6**, 199. — (4) Spring, JB. f. 1881, 1084. — (5) Kohlrausch, JB. f. 1873, 55.

Schwefel wurden Stäbe verwendet, die durch wiederholtes Eintauchen eines Glasstabes in geschmolzenen Schwefel erhalten wurden. Auf die Weise fand Er den Ausdehnungscoëfficienten des letzteren β zwischen 20 und 65° = 0,0001723 und für Krystalle des Körpers aus Schwefelkohlenstoff bei t° :

t	10	20	30	40	50	60
$\beta 10^{-6}$	147	160	170	178	183	186;

woraus die Formel resultirt $V_t = V_0 (1 + 0,000128\, t + 0,00000186\, t^2 - 0,0000000153\, t^3)$. Für grauen Kautschuk und gereinigte Guttapercha wurde gefunden :

Kautschuk				Guttapercha				
t	10	20	30	1	10	20	30	40
$\beta 10^{-6}$	657	665	670	501	546	595	646	695.

Nach Joule ist für vulkanisirten Kautschuk β = 0,000526; für Guttapercha folgt nach Obigem $V_t = V_0 (1 + 0,000496\, t + 0,00000496\, t^2)$. Für Hartgummisorten mit verschiedenem Schwefelgehalt (von p Proc.) erhielt Er zwischen 20 und 60° folgende Resultate :

p	30,7	36,4	27,0	26,5	24,9	22,2	31,0	25,4	28,5
$\beta 10^{-6}$	23	38	35	34	34	40	41	29	33.

R. Fuefs (1) bestimmte die Wärmeausdehnung eines *Hartgummistabes* in einer mit Quecksilber beschickten Glasröhre zwischen 14,2 und 23,9° und fand aus 15 Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate den linearen Ausdehnungscoëfficienten des Gummis zu 0,000082 bei 18,5°. Im Uebrigen bestätigte Er die Resultate von Kohlrausch (2).

E. Wiedemann (3) studirte die *Volumveränderungen* wasserhaltiger *Salze* beim Erwärmen und beobachtete dabei *chemische Umlagerungen*. Der dazu dienende Apparat bestand im Wesentlichen aus einem Dilatometer, an welchem engere Capillarröhren angesetzt waren, mit Hülfe dessen schon sehr kleine Volumänderungen erkannt werden konnten. Der Apparat wird entweder mit Quecksilber oder mit Oel gefüllt, zur Ablesung

(1) Ann. Phys. Beibl. 6, 201. — (2) JB. f. 1873, 55. — (3) Ann. Phys. [2] 17, 561.

der Verschiebung des Volums an der Capillare. Die allgemeinen Erscheinungen bei den Versuchen zeigten an, dafs zunächst Wasserabspaltung eintrat, sodann meistens eine neue Vereinigung des wasserfreien Salzes mit dem hierzwischen vertheilten Wasser, während in letzterem sich ein Theil desselben löste. Zugleich aber entstand in mehreren Fällen eine Abscheidung eines neuen Salzes, welches zwar selbst aus dem eigentlichen Versuchsapparat nicht, aber mittelst eines ähnlichen Apparats zu gewinnen war, an dem die Capillare fehlte und aus welchem mittelst des erhitzten Quecksilbers und zwar aus dem weiteren, anfangs zugeschmolzenen Theile, das bei einer bestimmten Temperatur entstandene, halbflüssige Salz herausgeschleudert werden konnte. Die angewendete Menge Substanz betrug etwa 10 g, das Gewicht des Quecksilbers im Apparat 70 g. — *Schwefels. Aluminiumkalium (Alaun)* dehnt sich bis 50° regelmäfsig aus, schmilzt sodann bei 90°; später scheiden sich neben Würfel (Alaun?) spiefsförmige, übrigens nicht näher untersuchte Krystalle aus. Nach dem Erhitzen auf 20° hat es eine Contraction um 1,42 Proc. erfahren. *Schwefels. Eisenammon (Eisenammoniumalaun)* erfährt fast gleich nach dem Einfüllen oder doch nach dem Erwärmen eine mit einer Dissociation verbundene Contraction und schmilzt bei 34° unter nunmehriger starker Ausdehnung. *Schwefels. Aluminiumammonium (Ammoniumalaun)* dehnt sich von 20,6 bis 73° aus, trübt sich bei letzterer Temperatur, ohne dafs Contraction eintrete, schmilzt bei 92°, erstarrt sodann wieder bei 62° und nimmt sodann bei 22° fast das gleiche Volum wie es zu Anfang vor dem Erwärmen war, wieder ein. — *Schwefels. Chromkalium (Kaliumchromalaun)* verhält sich dem Ammoniumalaun fast gleich. Es schmilzt bei 92° und erstarrt wieder bei 68°. — Diese Resultate stehen mit denen von Spring (1) nur scheinbar in Widerspruch, weil Dieser die Alaune zunächst auf 70° längere Zeit erhitzte, ehe Er die Ausdehnung bestimmte, welche nun eine regelmäfsige war. — Ferner wurden von Wiedemann einfache Sulfate

(1) S. 17.

in den Kreis der Untersuchungen gezogen. *Magnesiumsulfat* dehnt sich bis 50° regelmäfsig aus, bei dieser Temperatur wächst das Volum plötzlich unter Wasserabgabe und von da an findet eine regelmäfsige Volumzunahme bis 93° statt. Von da erfolgt bis 100° eine starke Contraction, über dieser Temperatur wieder eine regelmäfsige Ausdehnung. Es zeigte sich, dafs das bei 93° entstandene Salz die Zusammensetzung $M_2SO_4 . 6 H_2O$ besafs (1). *Schwefels. Zink* erfährt von 18 bis 40° eine regelmäfsige, bei 40° auf einmal eine starke Volumvergröfserung unter Wasserabspaltung, von da bis 69° wieder eine regelmäfsige Ausdehnung, bei letzterer Temperatur eine starke Contraction, von da bis 100° eine starke Ausdehnung unter Umwandlung in ein weifses Pulver. Das bei 69° entstandene Salz besafs die Formel $ZnSO_4 . 6 H_2O$. *Schwefels. Eisen* dehnt sich bis 65° regelmäfsig aus, von da zersetzt es sich aber und zwar namentlich stark bei 98,5°. Ein Theil des Salzes schmilzt bei 65°, ein anderer nicht; der letztere bestand aus dem Hydrat $FeSO_4 . 6 H_2O$. *Schwefels. Nickel* zeigt von 20 bis 65° regelmäfsige Ausdehnung, verliert bei letzterer Temperatur unter starker Volumvergröfserung Wasser, dehnt sich wieder regelmäfsig von da bis 95° aus und contrahirt sich dann ebenfalls wieder regelmäfsig, beim Abkühlen, bis 30°, wobei es (wie auch das Eisensulfat) in das ursprüngliche Salz zurück verwandelt wird. *Schwefels. Natrium* dehnt sich beim Erwärmen zunächst aus, zieht sich dann zusammen, bis es schmilzt (34,8°) und dehnt sich endlich von Neuem aus. — *Kohlens. Natrium* verhält sich dem Sulfat analog; *phosphors.* sowie *essigs. Natrium* dehnen sich anfangs regelmäfsig aus, schmelzen sodann unter starker Volumvergröfserung und erleiden später wieder eine regelmäfsige Ausdehnung. — Aufser den mitgetheilten einzelnen Daten ergeben die vorstehenden Untersuchungen noch das allgemeine Resultat, dafs es bei der Bestimmung der *Spannkraft* eines wasserhaltigen Salzes geboten ist, zunächst zu untersuchen, ob es innerhalb der zu untersuchenden Temperatur unverändert bleibt in seiner

(1) JB. f. 1855, 345.

Zusammensetzung oder nicht. Im letzteren Falle erhält man höchst complicirte Resultate. Bei Untersuchungen über die *Lösungswärme* der durch Erhitzen theilweise entwässerten Salze mufs man ferner genau bestimmen, in welcher Form Wasser und Salzanhydrid miteinander verbunden sind.

Die Abhandlung von W. Ch. Roberts und R. Wrightson (1) über die *Dichte von flüssigen Metallen* ist ausführlicher in einem anderen Journal (2) erschienen. Während hiernach also *Wismuth* (1) im geschmolzenen Zustand eine gröfsere Dichte als im festen besitzt, ist das Umgekehrte der Fall mit den übrigen Metallen. Indefs glauben doch Roberts und Wrightson sich nicht im Widerspruch mit den Resultaten von Nies und Winkelmann (3) zu befinden, welche fanden, dafs feste Metalle auf ihren geschmolzenen Massen schwimmen, weil in diesem Falle die festen Körper eine erheblich höhere Temperatur als bei den Versuchen von Roberts und Wrightson besafsen.

A. Schertel (4) bestimmte das spec. Gewicht des wahren *Schwefelsäuremonohydrats* zu 1,854 bei 0°. Dieses wurde auf die Weise aus reiner concentrirter Schwefelsäure bereitet, dafs dieselbe rectificirt und der später übergehenden Fraction vom Gehalt 98,66 Proc. an H_2SO_4 wasserfreie oder rauchende Schwefelsäure hinzugesetzt wurde. Sowohl die etwas verdünntere als die concentrirtere Säure haben beide ein gröfseres spec. Gewicht als das reine Monohydrat :

Procente		Spec. Gewicht	Procente		Spec. Gewicht
SO_3	H_2SO_4	bei 0°	SO_3	H_2SO_4	bei 0°
80,4	98,50	1,8570	81,63	100,00	1,8540
80,54	98,66	1,8575	81,86	100,28	1,8548
81,00	99,23	1,8558	82,10	100,57	1,8577
81,10	99,35	1,8550	82,55	101,18	1,8640
			82,97	101,64	1,8722.

Durch die Dissociationsfähigkeit des Monohydrats ist es nicht möglich, dasselbe durch einen einfachen Destillations-

(1) JB. f. 1881, 36. — (2) Phil. Mag. [5] 13, 360. — (3) JB. f. 1880, 1247 f. — (4) J. pr. Chem. [2] 26, 246.

procefs zu erhalten; die hierdurch gewonnene Säure ist die von 98,50 Proc. an H_2SO_4, welche zugleich gegenüber dem Monohydrat das höhere Volumgewicht besitzt. Reines Monohydrat dissociirt schon bei 0° ein wenig.

M. Schalfejew (1) hat nach folgender Betrachtung das *specifische Volum* für *Wasserstoff*, *Sauerstoff* und *Kohlenstoff* in den gesättigten Verbindungen der *Fettreihe* abgeleitet. Da das Quecksilber unter den Elementen dasjenige ist, welches fast bei gleicher und verhältnifsmäfsig niederer Temperatur Sauerstoff aufnehmen und abgeben kann, ohne dafs merklich Wärmetönungen stattfinden : so darf angenommen werden, dafs das Volum des Sauerstoffs im *Quecksilberoxyd* gleich dem im freien Zustande ist. Da das spec. Volum des Quecksilberoxyds = 19, dasjenige des Quecksilbers = 15 ist, so wäre hiernach das des Sauerstoffs = 4. Angenommen, es bliebe letzteres in allen Oxyden unverändert, so würde das spec. Volum des *Wasserstoffs* im Wasser = 7 sein [18 (spec. Volum des Wassers bei 4°) — 4 = 14 = H_2 = 2 . 7]. Mit Hülfe dieser Grundlage hat Er nun aus den bekannten Volumen aller Säuren der Fettreihe sowie einiger Salze derselben gefolgert, dafs das Volum des durch Metalle ersetzbaren *Wasserstoffs* doppelt so grofs als das des Wasserstoffs im Wasser ist, also gleich 14. Für *Kohlenstoff* findet Er drei Gröfsen : 1) = 9 in der mit CH_2 oder COOH verbundenen Gruppe CH_3; 2) = 6 und 3 in dem CH_3 der Gruppe $CH{=}(CH_3)_2$; 3) = 3 in den Gruppen CH_2 und COOH. Das Volum von CH_2, der Differenz der Homologen ist = 17; das der Gruppe CH_3 = 30 (9 + 21) oder wenn diese sich doppelt an dem Radical CH gebunden befindet [$CH(CH_3)_2$] = 27 (6 + 21); das von COOH = 3 + 2.4 + 14 = 25. Folgende Tabelle zeigt die nach Obigem und aus den directen Versuchen berechneten spec. Volumina von *Fettsäuren*:

(1) Ber. 1882, 2209 (Ausz.); Chem. Centr. 1882, 740 (Ausz.); an der letzteren Stelle ist der Name Salfejeff gedruckt.

	Specifische Volumina aus Versuchs-Daten			Specifische Volumina aus theoretischen Daten
H-COOH	37,6	bei	0°	38
CH_3-COOH	56,5	„	„	55
C_2H_5-COOH	72,8	„	„	72
C_3H_7-COOH	89,0	„	„	89
$(CH_3)_2$=CH-COOH	90,7	„	„	
C_4H_9-COOH	106,5	„	„	106
$(CH_3)_2$=CH-CH_2-COOH	107,6	„	„	
C_5H_{11}COOH	122,9	„	„	123
$(CH_3)_2$=CH-CH_2-CH_2-COOH . . .	123,0	„	— 2°	
$(C_2H_5)_2$=CH-COOH	123,9	„	0°	
C_6H_{13}-COOH	140,0	„	12°	140
C_7H_{15}-COOH	157,0	„	15,7°	157
Isoctylsäure	157,0	„	12,4°	
C_8H_{17}-COOH	174,1	„	17,5°	174
Isononylsäure	174,9	„	18°	
$C_{11}H_{23}$-COOH	226,5	„	20°	225

Hiernach ist ersichtlich, dafs die Vergleichstemperatur für die spec. Volumina nicht die gleiche ist. Sie steigt mit dem Anwachsen des Molekulargewichts. — Die specifischen Volumina der *Aldehyde* sowie *Ketone* sind, wie Er ferner fand, um eine Einheit durchschnittlich kleiner als die der Säuren, in denselben tritt der Sauerstoff mit dem spec. Volum 8 auf. Gröfsere spec. Volumina als die 1) Aldehyde, haben die besprochenen 2) Säuren und es folgen sodann nach der Gröfse ansteigend 3) *Alkohole*, 4) *Kohlenwasserstoffe*, *Ester und Säureanhydride* und 5) einfache *Aether*. Das Volum eines einfachen Aethers ist um vier Einheiten gröfser als das der Kohlenwasserstoffe; in den Säureanhydriden hat (wie in den Aldehyden und Ketonen) das Sauerstoffvolum den Werth 8. Bezeichnet man das Volum der Körper der ersten Gruppe (Aldehyde und Ketone) mit A, so lassen sich die Volume der folgenden Gruppen bezeichnen : A + 1 (Säuren), A + 4 (Alkohole), A + 6 (Kohlenwasserstoffe u. s. w.), A + 10 (einfache Aether). Das Volum einer jeden Verbindung kann nach folgenden resp. Formeln berechnet werden :

I. Einfache Verbindungsformen :

Säuren $C_nH_{2n}O_2$: $(C_n)\ 9 + 3_{(n-1)} + (H_{2n})\ 7_{(2n-1)} + 14 + (O_2)\ 4.2.$
Alkohole $C_nH_{2n+2}O$: $(C_n)\ 9 + 3_{(n-1)} + (H_{2n+2})\ 7_{(2n+2)} + (O)\ 4.$
Aldehyde u. *Ketone* : $C_nH_{2n}O$: $(C_n)\ 15 + 3_{(n-1)} + (H_{2n})\ 7_{(2n)} + (O)\ 8.$
Kohlenwasserstoffe : C_nH_{2n+2} : $(C_n)\ 15 + 3_{(n-1)} + (H_{2n+2})\ 7_{(2n+2)}.$

II. Zusammengesetzte Verbindungsformen :

Aether $C_nH_{2n+2}O$: $(C_n)\ 15 + 3_{(n-1)} + (H_{2n+2})\ 7_{(2n+2)} + (O)\ 4.$
Ester $C_nH_{2n}O_2$: $(C_n)\ 21 + 3_{(n-1)} + (H_{2n})\ 7_{(2n)} + (O_2)\ 4.2.$
Säureanhydride : $C_nH_{2n-2}O_3$: $(C_n)\ 27 + 3_{(n-1)} + (H_{2n-2})\ 7_{(2n-2)} + (O_3)\ 4.2 + 8.$

In zwei längeren, in Folge des blüthenreichen Stils leider wenig übersichtlichen Abhandlungen *(F.)* hat F. Krafft (1) eine Reihe von höheren gesättigten normalen *Kohlenwasserstoffen* der Sumpfgasreihe beschrieben. Diese wurden auf ihr volumchemisches Verhalten geprüft, wobei sich allgemein herausstellte, daſs sie bei ihren *Schmelzpunkten* nahezu gleiches *spec. Gewicht* besitzen. Die Darstellung der Kohlenwasserstoffe geschah allgemein aus den früher von Ihm beschriebenen Fettsäuren (2) durch Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gewicht (30 bis 40 Thle. auf 20 bis 40 Thle. Fettsäure) unter Hinzufügung von rothem Phosphor (3 bis 4 Thln.) bei 210 bis 240° im Rohr. Auch mit den entsprechenden Ketonen (3) lieſs sich nach vorläufiger Umwandlung in die Chloride mittelst Phosphorpentachlorid die gleiche Operation ausführen. Die bereits bekannten Kohlenwasserstoffe der Reihe (von Nonan an) hat Krafft ebenfalls aus den entsprechenden Säuren oder Ketonen dargestellt und von Neuem auf ihre physikalischen Eigenschaften untersucht. Es ergab sich für :

		Siedep.	sp. Gew.		
Nonan aus Normalnonylsäure	C_9H_{20}	149,5°	0,7330 bei 0°		
Decan aus Caprinsäure	$C_{10}H_{22}$	173°	0,7456 „ „		
Undecan aus Undecylsäure	$C_{11}H_{24}$	194,5°	0,7557 „ „	0,7745 bei —26,5°	(Schmzp.)
Dodecan aus Laurinsäure	$C_{12}H_{26}$	214,5°	0,7655 „ „	0,7731 „ —12°	(Schmelzp.)

(1) Ber. 1882, 1687, 1711. — (2) JB. f. 1877, 955; f. 1878, 736 f.; f. 1879, 672 f.; f. 1880, 701 f. — (3) JB. f. 1879, 672 f.

		Siedep.	sp. Gew.
Tridecan aus Tridecylsäure	$C_{13}H_{28}$	234°	0,7713 bei 0° 0,7755 bei — 6,2° (Schmsp.)
Tetredecan aus Myristinsäure	$C_{14}H_{30}$	252,5°	0,7753 „ 4,5° (Schmelzp.)
Pentadecan aus Pentadecylsäure	$C_{15}H_{32}$	270,5°	0,7724 „ 15° „
Hexadecan aus Palmitinsäure	$C_{16}H_{34}$	287,5°	0,7754 „ 18° „

Von den höheren Gliedern dieser Kohlenwasserstoffe wurden dargestellt : *Heptadecan,* $C_{17}H_{34}O$ aus einem *Keton,* $C_{18}H_{34}O$, das durch Erhitzen von Baryumpalmitat und -acetat entstand. Das Keton schmilzt bei 48°, der Kohlenwasserstoff bei 22,5°. Dieser zeigt gutes Krystallisationsvermögen, siedet bei 303° und besitzt bei seinem Schmelzpunkt das spec. Gewicht 0,7767. Der gleiche Körper entsteht auch durch Reduction der Margarinsäure. *Octadecan,* $C_{18}H_{38}$, bildet sich aus Stearinsäure; es zeigt den Schmelzpunkt 28°, den Siedepunkt 317° und das spec. Gewicht 0,7768 beim Schmelzpunkt. *Nonadecan* gewinnt man aus dem Keton $C_{19}H_{38}O$ (1); es schmilzt bei 32° und hat bei dieser Temperatur das spec. Gewicht 0,7774; sein Siedepunkt liegt bei 330°. Die folgenden Kohlenwasserstoffe wurden aus den entsprechenden Ketonen dargestellt. *Eicosan,* $C_{20}H_{42}$, aus dem *Keton* $C_{20}H_{40}O$ (durch trockne Destillation von Baryumheptylat mit Baryummyristat bereitet; Siedepunkt unter 11 mm bei 210 bis 211°), siedet unter 15 mm bei 205°, schmilzt bei 36,7° und besitzt dabei das spec. Gewicht 0,7779; *Heneicosan,* $C_{21}H_{44}$, aus dem *Keton* $C_{21}H_{42}O$ (durch trockne Destillation von undecylens. Baryum), siedet unter 15 mm bei 215°, schmilzt bei 40,4° und besitzt dabei das spec. Gewicht 0,7783; *Docosan,* $C_{22}H_{46}$, aus dem *Keton* $C_{22}H_{44}O$ (durch trockne Destillation von Baryumpalmitat mit Baryumheptylat bereitet; Siedepunkt unter 10 mm bei 231°), siedet unter 15 mm bei 224,5°, schmilzt bei 44,4° und besitzt dabei das spec. Gewicht 0,7782; *Tricosan,* $C_{23}H_{48}$, aus *Lauron,* $C_{23}H_{46}O$ (2) (durch trockne Destillation von laurins. Baryum mit Kalk bereitet; Schmelzpunkt 69°, Siedepunkt zwischen 210 und 220°, spec. Gewicht bei 69° = 0,8036),

(1) JB. f. 1879, 673. — (2) *Laurostearon,* Overbeck, JB. f. 1852, 502.

siedet unter 15 mm bei 234°, schmilzt bei 47,7° und besitzt dabei das spec. Gewicht 0,7785; *Tetracosan*, $C_{24}H_{50}$, aus dem *Keton* $C_{24}H_{48}O$ (durch trockene Destillation von Baryumstearat mit Baryumheptylat bereitet; Siedepunkt unter 10 mm bei 248°), siedet unter 15 mm bei 243°; *Heptacosan*, $C_{27}H_{56}$, aus *Myriston* (1) (Schmelzpunkt 76,3°, spec. Gewicht bei dieser Temperatur = 0,8013), siedet unter 15 mm bei 270°, schmilzt bei 59,5° und besitzt dabei das spec. Gewicht 0,7796 (dieser Körper ist in Alkohol fast nicht, in Aether ziemlich löslich); *Hentriacontan*, $C_{31}H_{64}$, aus *Palmiton* (2) (Schmelzpunkt 82,8°, spec. Gewicht bei dieser Temperatur 0,7997), siedet unter 15 mm bei 302°, schmilzt bei 68,1° und besitzt dabei das spec. Gewicht 0,7808; endlich das *Pentatriacontan*, $C_{35}H_{72}$, aus *Stearon* (3) (Schmelzpunkt 88,4°, spec. Gewicht bei dieser Temperatur 0,7979), siedet unter 15 mm bei 331°, schmilzt bei 74,7° und besitzt dabei das spec. Gewicht 0,7816. — Ueberblickt man die spec. Gewichte der beschriebenen Kohlenwasserstoffe von Undecan an bis zum Pentatriacontan, dargestellt für ihren Schmelzpunkt, so tritt die oben erwähnte Gesetzmäſsigkeit deutlich hervor. — Aehnliche Verhältnisse scheinen für *Säuren* und *Ketone* vorzuliegen, welche wie die obigen Kohlenwasserstoffe der gleichen Reihe angehören und sich in ihrer procentischen Zusammensetzung nur wenig unterscheiden.

W. Städel (4) hat Seine (5) Untersuchungen über die *Siedepunkte* der *gechlorten Aethane* in Gemeinschaft mit E. Hahn und G. Vollmar fortgesetzt und zugleich die spec. Volumina dieser Körper mit ihren Siedepunkten (6) bei verschiedenen Drucken verglichen. Er fand auf die Weise :

(1) Overbeck, JB. f. 1852, 502. — (2) Maskelyne, JB. f. 1855, 519. — (3) Heintz, JB. f. 1855, 515. — (4) Ber. 1882, 2559 bis 2572. — (5) JB. f. 1878, 36. — (6) Es ist hier nicht der Ort, des Längeren auf die Bemerkung in Anm. 1) Ber. 1882, 2562 zu erwidern; doch muſs bemerkt werden, daſs füglich daran gezweifelt werden kann, daſs das Schmelzen (Ueberwindung *eines Theiles* der Molekularanziehung durch die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle) eine höhere Temperatur erfordern sollte als das Sieden (Ueberwindung der *gesammten* Molekularanziehung durch die lebendige Kraft u. s. w.), nicht daran, daſs ein Körper ohne vorher zu schmelzen in den Dampfzustand übergehe. (*F.*)

Absol. Druck bei 0°	I	II		III		IV	
	CH_3-CH_2Cl	CH_3-$CHCl_2$		CH_2Cl-CH_2Cl		CH_3-CCl_3	
mm	Siedepunkt	Siedep.	sp. V.	Siedep.	sp. V.	Siedep.	sp. V.
400	— 3,65°	39,607°	86,09	64,733°	83,17	54,671°	105,45
500	+ 1,75	45,379	86,75	71,053	83,82	61,256	106,33
600	6,35	50,693	87,39	76,630	84,39	66,605	107,04
700	10,34	55,025	87,92	81,474	(84,95)	71,546	(107,68)
760	12,52	57,693	(88,18)	84,075	(85,24)	74,086	(107,98)
800	13,88	59,386		85,740		75,770	
900	17,12	63,005		89,718		79,770	
1000	20,10	66,307		93,392		83,344	
1080	22,30	68,469		95,889		86,070	

Tensionszuwachs für 1° zwischen 400 und 1000—1080 mm :

I	II	III	IV
mm	mm	mm	mm
26,20	23,56	21,74	21,60

Absol. Druck bei 0°	V		VI		VII		VIII	
	CH_2Cl-$CHCl_2$		CH_2Cl-CCl_3		$CHCl_2$-$CHCl_2$		$CHCl_2$-CCl_3	
mm	Siedep.	sp. V.	Siedep.	sp. V.	Siedep.	sp. V.	Siedep.	sp. V.
400	92,758°	100,19	108,127°	118,39	124,107°	116,20	138,087°	134,58
500	99,686	101,00	115,670	119,43	131,932	117,17	146,008	135,73
600	105,580	101,68	121,937	120,23	138,163	117,99	152,704	136,77
700	110,705	(102,38)	127,480	(121,09)	143,836	(118,80)	158,513	(137,65)
760	113,722	(102,76)	130,490	(121,52)	146,782	(119,23)	161,734	(138,15)
800	115,590		132,461		148,647		163,813	
900	119,769		136,880		153,200		168,600	
1000	123,627		141,041		157,232		172,864	
1080	126,492		144,068		160,224		176,136	

Tensionszuwachs für 1° zwischen 400 und 1000—1080 mm :

V	VI	VII	VIII
mm	mm	mm	mm
20,16	18,91	18,78	17,87

Absol. Druck bei 0°	IX	X		XI		XII
	CCl_3-CCl_3	CH_3-$CHClBr$		CH_2-Cl-CH_2Br aus C_2H_5Br		a. $C_2H_4Br_2$
mm	Siedepunkt	Siedep.	sp. V.	Siedep.	sp. V.	Siedep.
400		63,63°	94,55	85,53°	86,09	87,020
500		69,93	95,26	92,50	86,75	93,740
600		75,34	95,86	98,22	87,27	99,365
700		80,03	(96,22)	103,12	(87,73)	105,305
760		82,69	(96,45)	106,07	(88,01)	108,545
800	186,601°	84,35		107,78		110,074
900	192,201	88,19		111,93		113,938
1000	196,797	91,68		115,74		117,956
1080	200,640	94,26		—		—

Tensionszuwachs für 1° zwischen 400 und 1000—1080 mm :

IX	X	XI	XII
	mm	mm	mm
	22,20	19,85	19,89.

Es mufs bemerkt werden, dafs die Zahlen für Siedepunkt und spec. Volum Mittelwerthe aus einer gröfseren Versuchsreihe darstellen; die Angaben für die niederen Drucke sind berechnet. — Aus den Tensionszuwachsen ist zu ersehen, dafs die isomeren Halogenderivate des Aethans darin ebensowenig wie in den Siedepunkten übereinstimmen. — Die spec. Volumina sind, wie ersichtlich, nicht gleich; diejenigen der sogenannten symmetrischen Constitution sind stets kleiner als die der unsymmetrischen Isomeren. Ueber die Werthe für die Veränderung der Siedepunkte bei der Umwandlung von CH_3 in CH_2Cl, CH_2Cl in $CHCl_2$ und $CHCl_2$ in CCl_3 ist früher (1) schon das Nöthige hervorgehoben. Für die Siedepunktsdifferenzen der Isomeren CH_3–$CHCl_2$ und CH_2Cl–CH_2Cl; $CHCl_2$–$CHCl_2$ und CH_2Cl–CCl_3; CH_3–$CHClBr$ und CH_2Cl–CH_2Br ergaben sich die respectiven Differenzen bei 760 mm zu resp. 56,22°, 31,50° und 16,04°, während die Volumdifferenzen der gleichen Körper beim gleichen Druck resp. 14,06, 16,87 und 19,16 betragen. Hiernach entspricht der gröfsten Siedepunktsdifferenz die kleinste Volumdifferenz und umgekehrt. Zugleich geht aber aus den verschiedenen Werthen selbst hervor, dafs ein *Chloratom* je nach der Art der Substitution verschiedene „*Siedewerthe*“ sowohl als verschiedene spec. Volumina besitzt oder auch umgekehrt die Kohlenwasserstoffradicale in den verschiedenen Isomeren beziehungsweise Kohlenstoff und Wasserstoff (2).

H. Goldschmidt und Vict. Meyer (3) haben die von Letzterem (4) angegebene Methode der Bestimmung der *Dampfdichte* durch Luftverdrängung zu dem Zwecke modificirt, dafs damit rasch hintereinander mehrere Bestimmungen für die Dichte permanenter *Gase* ausgeführt werden können. Dazu wird das Versuchsgefäfs zunächst nach dem Füllen mit reiner trockener Luft auf die für die Ausführung der Dichte nöthige Temperatur gebracht und nun die jetzt noch darin befindliche Luft durch trockene Salzsäure in ein über Wasser gefülltes Gas-

(1) JB. f. 1878, 36. — (2) Dieser JB. S. 41. — (3) Ber. 1882, 137. — (4) JB. f. 1878, 31; f. 1879, 48; siehe auch JB. f. 1880, 31.

mefsrohr geleitet. Man verdrängt nun wieder (indem man die Temperatur constant hält) die Salzsäure des Apparats durch Luft, leitet sodann das zu untersuchende Gas in diesen, bis es ihn vollständig erfüllt und treibt dasselbe durch Luft oder Wasserstoff in einen gewogenen Kaliapparat, welcher mit einer zur Absorption des Gases dienenden Flüssigkeit gefüllt ist. Da man aus dem zunächst erhaltenen Luftvolum das Gewicht der Luft im Apparat berechnen kann, so giebt der Quotient aus dieser Zahl und der für die Gewichtsvermehrung des Kaliapparats die gesuchte Dichte. Die Methode wurde für Kohlensäure und Chlorwasserstoff, sowohl im Dampf von Wasser, Anilin, Amylbenzoat als Diphenylamin geprüft. — Für die Dichtebestimmung im Dampf von siedendem Schwefel oder Phosphorpentasulfid wurde der Apparat dahin modificirt, dafs ein kugelförmiges Glasgefäfs in Anwendung kam, das zu einer Capillare ausgezogen war und an welches von unten her, der Kugel sich anschmiegend, ein zweites Capillarrohr lief, in welches das Gas eintrat. Dieser Kugelapparat kann auch als Luftthermometer dienen. Ist V die Capacität desselben bei 0°, v das im erhitzten Apparat enthaltene Luftvolum (für 0°) beim Barometerstand des Versuchs, so ist die Temperatur T gleich :

$$T = \frac{V - v}{v\alpha - V\gamma};$$

wenn α den Ausdehnungscoëfficienten der Gase und γ den cubischen Ausdehnungscoëfficienten des Glases (0,00003) bedeutet. — Dieselben (1) benutzten für die Bestimmung der *Gasdichte*, für Roth- und Gelbglühhitze, Porcellangefäfse mit capillaren Ansatzröhren aus der Manufactur Gofse in Bayeux von 100 ccm Inhalt, im capillaren Theile von 1 mm lichter Weite und 4 mm Wandstärke. Das Erhitzen geschah in einem Fletcher'schen Röhrenofen, in welchem man mit Anwendung des Gebläses eine Temperatur von fast 1200°, ohne dieses von 800° erzeugen konnte. Für die Ausführung wurde die Luft des Gefäfses statt durch Salzsäure durch das zu untersuchende

(1) Ber. 1882, 1161.

(absorbirbare) Gas selbst verdrängt und über Kalilauge gemessen; letzteres sodann mittelst trockener Luft in ein mit der Lauge (oder auch Natronkalk) gefülltes Absorptionsgefäfs übergeführt und die Gewichtszunahme bestimmt. — Für die Dichte des *Cyangases* fanden Sie nach obiger Methode :

bei 100°		1,82
182°		1,83
250°		1,79
310°		1,76
446°		1,81
800°	I	1,78
(ungefähr)	II	1,81.

Die berechnete Dichte für C_2N_2 ist gleich 1,80. Hiernach ändert sich die Dichte des Cyangases bis auf eine Temperatur von etwa 800° nicht, bei circa 1200° zersetzte es sich jedoch unter Entbindung von Stickgas. — Vict. Meyer (1) machte ferner einige Bemerkungen über *Dampfdichtebestimmungen*, in welchen Er davor warnt, Seine (2) Luftverdrängungsmethode anders als bei sehr hochsiedenden Substanzen oder solchen, welche auf Metalle nicht einwirken, in Anwendung zu bringen.

G. Chancel (3) beschreibt für die Methode der Bestimmung der Dichte permanenter *Gase* einen *Apparat*, bestehend aus einem Kolben mit zwei durch Hähne verschliefsbaren Oeffnungen, von denen die eine seitwärts angeblasen ist und mit einem bis auf den Boden reichenden Rohr in Verbindung steht. Das trockene Gas wird derart eingefüllt, dafs die Luft aus dem Rohr entweichen kann. Je nach dem spec. Gewicht des Gases wird dasselbe bei aufrecht stehendem oder umgekehrtem Ballon eingefüllt. Nach den mitgetheilten Belegzahlen giebt die Methode zwar keine genauen, aber befriedigende Resultate.

L. Troost (4) untersuchte das Verhalten des *Quecksilberjodürs* in Rücksicht auf die Frage, ob es möglich sei, dafs die Eigenschaft von *Joddampf*, dessen Ausdehnungscoëfficient mit

(1) Ber. 1882, 2775. — (2) JB. f. 1878, 31; f. 1879, 48. — (3) Compt. rend. 94, 626. — (4) Compt. rend. 95, 135.

der Temperatur wächst, auch in den Jodverbindungen zu beobachten sei. Zu dem Ende wurde zunächst constatirt, dafs bei 440° der Coëfficient der Compressibilität des *Quecksilbers* sehr nahe demjenigen der atmosphärischen Luft ist; welches dadurch zu erreichen war, dafs die *Dampfdichte* desselben bei niederer Temperatur (18,5°) beobachtet wurde; wobei sich herausstellte, dafs sie der theoretischen völlig gleich war (6,93). Es zeigte sich sodann, dafs wirklich das Quecksilberjodür in seinem Verhalten von demjenigen des Quecksilbers abwich : bei 17,6° zeigte es die Dichte 15,89, bei 15,4° 14,90, bei 16° 14,82, während die theoretische Dichte 15,712 beträgt. Im Gegensatz hierzu behielt *Quecksilberchlorür* bei 16,5° seine normale Dichte bei (gefunden im Mittel 9,44; berechnet 9,39). — Derselbe (1) fand für die Dampfdichte von *Dijodphosphor* bei 265° und niederem Druck (59 bis 90 mm) die Zahl 18,0 bis 20,2, nach welcher derselbe die Formel P_2J_4 besitzt (berechnete Dichte 19,4). Für *Trijodphosphor* wurde in analoger Weise die Formel PJ_3 gefunden (Dichte : gefunden 14,32 und 14,61; berechnet 14,29).

C. Langer und Vict. Meyer (2) benutzten den oben S. 48 f. von Goldschmidt und Meyer beschriebenen Apparat, um die *Dampfdichte* von *Chlor* und *Brom* bei hohen Temperaturen (3) einer erneuten Untersuchung zu unterziehen. Zur Beschleunigung der Dissociation des Moleküls verdünnten Sie die Dämpfe erheblich mit einem indifferenten Gase (Luft oder Stickstoff) und verdrängten das Gemisch später mit *Kohlensäure*. Um diese *luftfrei* zu bereiten, kann man weder Marmor noch Magnesit verwenden, sondern mufs sie aus ausgekochter Sodalösung mit Salzsäure entbinden. Der Procefs wurde sowohl bei der höchsten Temperatur des Fletcher'schen Ofens (oben S. 48, 1200°) als auch bei 800° (Ofen ohne Gebläse), 100° (Wasserdampf) und 14° (Zimmertemperatur) ausgeführt; das Gasgemisch mittelst der Kohlensäure zunächst in einen mit Jodkalium gefüllten Absorptionsapparat (zur Absorption von Chlor resp. Brom) und

(1) Compt. rend. 95, 293. — (2) Ber. 1882, 2769. — (3) JB. f. 1879,

hiernach in ein mit Alkalilauge gefülltes Gasmefsrohr (für die Bestimmung von Luft oder Stickstoff) geleitet. Zum Vergleich mufs unmittelbar vor dem Versuch die gleiche Operation mit reiner Luft ausgeführt und letztere über Alkalilauge gesammelt beziehungsweise über Wasser gemessen werden. Das zum Versuch dienende Chlor wurde aus Kaliumdichromat und Salzsäure entbunden und in einen gläsernen Gasometer übergeführt, das Brom mittelst eines in das Kühlrohr eingeschliffenen Fractionskölbchens fractionirt. Unmittelbar vor dem Eintritt in das Versuchsrohr passirten sowohl das Chlor als der Bromdampf nacheinander Wasser, Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid. — Bis jetzt liefsen sich für hohe Temperaturen noch keine definitiven Resultate mittheilen, doch zeigten bei niederen Temperaturen die Versuche für *Chlor*, dafs es nach dem Verdünnen sowohl mit dem 5- als 15fachen Volum Luft bei 100° die normale Dichte [gefunden 2,51 und 2,46 (letztere Zahl für die mit 15 Vol. Luft bewirkte Verdünnung), berechnet 2,45] besafs. Die Dichte des unverdünnten Chlors betrug bei 100° 2,5, bei 800 bis 900° sowie 1200° 2,41 bis 2,49. Verdünnt man das Brom mit dem 10fachen Volum Luft, so zeigt es schon bei Zimmertemperatur (50° unterhalb seines Siedepunkts) die normale Dampfdichte, für welche die Zahlen zwischen 5,45 und 5,54 (berechnet 5,52) schwankten. — Hiernach deuten Langer und Meyer die Versuche von Meyer und Züblin (1) über die abnorme Dampfdichte des *Chlors* aus Platinchlorid dahin, dafs dieses, weil es mit seinem Dampf den Apparat nicht ganz erfüllte, also mit Luft gemischt war, sich in Folge dessen dissociirte, während das Chlor, das als solches zur Anwendung kam, die abnorme Dichte nicht zeigte.

H. Jahn (2) beschäftigte sich mit der Bestimmung der *Dampfdichte* des *Broms* (3). Dieses wurde zu dem Zwecke aus möglichst reinem Handels-Bromkalium auf die Weise rein dargestellt, dafs man die Lösung desselben (in Wasser, welches

(1) JB. f. 1880, 29 f. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 85, 778; Ber. 1882, 1238. — (3) JB. f. 1880, 27, 29.

über Permanganat destillirt war) nach dem Versetzen mit etwas Brom mit Schwefelkohlenstoff ausschüttelte (Entfernung des Jods), sodann in kalischer Lösung durch Chlor zu Kaliumbromat oxydirte und dieses nach Hinzufügung einer entsprechenden Menge Bromkalium mittelst verdünnter durchaus reiner Schwefelsäure in einem geeigneten Apparat zersetzte. Das hierbei als Nebenproduct durch Einleiten der nicht condensirten Dämpfe des Broms in reines Wasser gewonnene Bromwasser diente zur Darstellung von reinem Bromcalcium aus reinem Kalk, in dessen Lösung das condensirte Brom aufgelöst und aus welcher es später mit Wasser gefällt wurde. Um es wasserfrei zu machen, liefs Er es zunächst über einem Gemenge von reinem Bromcalcium und Kalk (das dreimal erneuert wurde), sodann über Phosphorsäureanhydrid und endlich geglühtem Baryumoxyd stehen. Das Brom zeigte danach genau den Siedepunkt 63°. Die Bestimmung der Dampfdichte selbst wurde nach der Dumas'schen Methode im Glycerinbade mit der Vorsicht ausgeführt, dafs das Brom sich anfangs nur bis nahe an den Siedepunkt erhitzen konnte. Die auf die Weise erhaltenen Resultate für die Temperaturen 102,6° (überhitzter Wasserdampf), 131,92° (Amylalkoholdampf), 175,58° (Anilin), 210,32° und 227,92° (Luftbad) stimmten mit der Berechnung fast völlig überein. Was diese betrifft, so wurde in Rücksicht auf die Temperaturänderung die Dichte = D = a + bt gesetzt, in welcher die Constante —0,00153 bedeutet und a = 5,8691 ist. Hiernach waren die Resultate :

Temperatur	Dichte nach der Formel berechnet	Dichte gefunden
102,6°	5,7122	5,7280
131,92	5,6673	5,6400
175,58	5,6005	5,6040
210,32	5,5473	5,5460
227,92	5,5204	5,5243.

Da die theoretische Dichte des Broms = 5,5247 für Br = 79,951 (O = 16) ist, so scheint es hiernach, als ob dieselbe regelmäfsig nach obiger Formel bei verschiedenen Temperaturen differire.

Aehnliches wurde für *Chlor* (1) gefunden nach der Formel D = 2,4855 — 0,00017 t. Man erhält dann :

Temperatur	Dichte nach der Formel berechnet	Dichte gefunden
20°	2,4821	2,4807
50	2,4770	2,4783
100	2,4685	2,4685
150	2,4600	2,4609
200	2,4515	2,4502.

Die theoretische Dichte für Chlor ist 2,4501. Es ist also hiernach durch Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Zahlen eine ähnliche Gesetzmäſsigkeit wie für Brom erwiesen. — Die Constanten a und b wurden resp. für Brom und Chlor nach der Methode der kleinsten Quadrate aus der normalen Dichte berechnet.

L. Pebal und G. Schacherl (2) ermittelten durch einen sehr sorgfältig ausgeführten, wegen der Gefährlichkeit des Experiments besondere Vorsicht erfordernden Versuch die Dampfdichte der *Unterchlorsäure* (3). Dieselbe wurde bei der Temperatur 11° (1° höher als der Siedepunkt der Säure) in einem besonderen Apparat angestellt, der ohne Zeichnung nicht verständlich ist. Sie fanden auf die Weise die Dichte D = 2,3894, welche die Zahl 68,0 für Wasserstoff = 2 giebt. Da die Molekulargröſse von ClO_2 (67,29) dieser Zahl ziemlich nahe kommt, so ist angesichts dessen, daſs für 1° oberhalb des Siedepunktes wahrscheinlich noch nicht sämmtliche Moleküle aus ihrer Verbindung frei geworden sind, mit ziemlicher Sicherheit zu schlieſsen, es sei, wie schon früher (4) angenommen, die *Formel* der Unterchlorsäure ClO_2.

L. Troost (5) bestimmte die Dampfdichte von *Jod* (6) und *Schwefel* bei der Temperatur des siedenden Selens. Zu

(1) Ludwig, JB. f. 1868, 171. — (2) Ann. Chem. **213**, 113. — (3) JB. f. 1876, 166; f. 1881, 175. — (4) JB. f. 1875, 166. — (5) Compt. rend. **95**, 30. — (6) JB. f. 1880, 25 f.

dem Ende verwendete Er besonders geblasenes Glas von sehr geringer Schmelzbarkeit und von ungefähr 800 ccm Capacität. Ein Versuch mit Quecksilberchlorür zeigte die Trefflichkeit der Methode. Für Jod fand Er bei der Temperatur 665° d = 8,53 bis 8,57; eine Dichte, welche von der durch Meier und Crafts (1) gegebenen nicht sehr abweicht. Es besitzt das Jod hiernach schon bei 665° einen dem der Luft sehr nahe kommenden Ausdehnungscoëfficienten, während schon bei 440° (2) eine ziemlich starke Abweichung zu bemerken ist. Der Schwefel besitzt bei 665° ungefähr die Dichte 3 (gefunden 2,92 bis 2,94), welche Zahl das Mittel repräsentirt zwischen der theoretischen 2,2 und der bei 440° (3) gefundenen Dichte.

J. Ogier (4) bestimmte die *Dampfdichte* des *Pyrosulfurylchlorids* S_2O_5Cl (5) im Dumas'schen Apparat sowohl unter gewöhnlichem als auch reducirtem Druck (200 bis 300 mm) und niederer Temperatur (160 bis 200°). Auf die Weise fand Er übereinstimmend die Werthe 3,73 bis 3,74 für d (Mittel aus je vier Versuchen). Es wurde besonders constatirt, daſs das Product vor und nach dem Versuch die gleiche Zusammensetzung hatte und daſs durch Erhitzen gleicher Moleküle Schwefelsäureanhydrid und Sulfurylchlorid sich das Pyrosulfurylchlorid nicht bilde; demzufolge man eine Dissociation während des Versuches nicht annehmen darf. Eine Dissociation aber etwa in dem Sinne anzunehmen, daſs freier Sauerstoff und entsprechende Producte während des Versuchs entstanden wären, ist deshalb unzulässig, weil einerseits nach der Operation Sauerstoff nicht gefunden wurde und andrerseits weder Chlorschwefel S_2Cl_2 noch Thionylchlorid SO_2Cl_2 auf diesen in der Hitze reagiren. — Die Zersetzung des Pyrosulfurylchlorids, welche schon von H. Rose beobachtet wurde, in Schwefelsäure, schweflige Säure und Chlor, findet erst bei 250° statt und ist keine eigentliche Dissociation, da diese Producte sich später nicht wieder vereinigen.

(1) JB. f. 1880, 25 f. — (2) Daselbst, 28. — (3) JB. f. 1878, 34. — (4) Compt. rend. 94, 217. — (5) JB. f. 1861, 120 (Rosenstiehl).

In Fortsetzung Seiner (1) früheren Versuche hat E. H. Amagat (2) auf's Neue dargethan, dafs die *Luft* auch noch bei einem Druck von 0,001 m dem Mariotte'schen Gesetz folgt. Für $\frac{pv}{p'v'}$ wurden die Zahlen 0,9986 und 1,0020 (Anfangsdruck = 0,012 m) sowie 0,9999 bis 1,0040 (Anfangsdruck 0,003 bis 0,004 m) und 0,9990 bis 1,015 (Anfangsdruck 0,001 m) erhalten. Die beobachteten Verschiedenheiten kommen danach ausschliefslich auf Rechnung der Beobachtungsfehler. Das Gleiche wurde für *Kohlensäure* und *Wasserstoff* gefunden. Die Schwankungen der Daten für letzteren betrugen 0,0010 bis 0,0028 für Anfangsdrucke von 0,003 bis 0,006 m. — Gegenüber den Resultaten von Cailletet (3) führt Amagat (4) sodann des Näheren aus, dafs mittelst eines gewöhnlichen Manometers an freier Luft auch bei hohen Drucken die Richtigkeit des Mariotte'schen Gesetzes hervortritt. Bei Drucken von 60 bis 180 m Quecksilberhöhe fand Er $\frac{pv}{p'v'}$ = 0,909 für *Stickstoff*; aber auch bei höheren Drucken, bis 330 m Quecksilberhöhe, fand Er das Gesetz bestätigt.

Biehringer (5) hat in einer Erweiterung des Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetzes gefolgert, dafs 1) bei gleicher Dichte und Temperatur die Drucke zweier *Gase* sich umgekehrt wie ihre spec. Gewichte verhalten und 2) dafs Gase, deren Dichtigkeiten den spec. Gewichten proportional sind, bei gleicher Temperatur gleichen Druck ausüben.

Die Abhandlung von C. Cellérier (6) über die *Molekulargeschwindigkeiten* in *Gasen* ist auch in einen anderen Journal (7) erschienen.

Vieille (8) beschrieb einen *Apparat* für Druckmessungen bei der Wirkung explosiver *Gasgemische*. Derselbe beruht auf

(1) JB. f. 1876, 39. — (2) Compt. rend. **95**, 281. — (3) JB. f. 1870, 52 f. — (4) Compt. rend. **95**, 638. — (5) Ann. Phys. Beibl. **6**, 207. — (6) JB. f. 1881, 1073. — (7) Phil. Mag. [5] **13**, 47. — (8) Compt. rend. **95**, 1280.

der Methode, den betreffenden Druck dadurch zu messen, dafs man die Entfernungen einregistrirt, nach welchen eine Kolbenstange, deren Durchmesser und Masse man kennt, verschoben wird, wenn in einem Rohr, worin sie sich befindet, die Gase zur Explosion kommen.

Cailletet (1) beschrieb eine neue *Compressionspumpe* für die Verflüssigung von *Gasen*, namentlich *Kohlensäure* und *Stickoxydul*, welche Debray (2) besonders empfiehlt.

Berthelot und Vieille (3) beschäftigten sich mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der *Explosion* explosiver *Gasgemische*. Um diese zu messen, bedienten Sie sich eines Cylinders, welcher 15 m Umdrehung pro Secunde machte und auf welchem einregistrirt werden konnte 1) der elektrische Funken für den Anfang der Entflammung (welcher diese bewirkte) und 2) der Zeitpunkt der Verschiebung einer sehr leichten Kolbenstange, welche sich an einem Ende einer Röhre aus Kautschuk befand, in welchem sie sich frei bewegte. Mit dem Apparat gelang es, einen Zeitraum von einer $^3/_{10000}$ Secunde zu messen. Derart wurde für *Knallgas* beobachtet :

Entfernung des Entflammungspunkts von der Kolbenstange m	Beobachtete Zeit Secunden	Mittlere Schnelligkeit vom Anfang m	Mittlere Schnelligkeit Während jeden Intervalls
0,020	0,000275	72,72	72,7
0,050	0,000342	146,2	448,0
0,500	0,000541	924,4	2261
5,250	0,002108	2491,0	3031
20,190	0,007620	2649,0	2710
40,480	0,015100	2679,0	2706.

Hieraus ist zu ersehen, dafs die Schnelligkeit der Explosion anfangs rasch zunimmt bis zu 50 Centimeter Entfernung, wonach sie pro Secunde ziemlich constant bleibt. — Ein anderes Explosionsgemisch von $H_2 + O + N_2$ gab ähnliche Resultate, nämlich eine Anfangsgeschwindigkeit von 41,9 m pro Secunde

(1) Compt. rend. **94**, 623. — (2) Daselbst, 626. — (3) Compt. rend. **95**, 199.

bei der ersteren Entfernung, sodann von 5,25 m an eine solche von 1068 m und von da an 1063 m bis zu 10 m Entfernung des Apparats. Der Druck bei der Explosion, der aus der Verzeichnung der Kolbenstange abgeleitet werden kann, beträgt bei Knallgas anfangs 500 bis 600 g pro Quadratcentimeter, später nach Ablauf von $^1/_{2000}$ Secunde nimmt er rasch ab. Was die *Grenzen* der Detonation betrifft, so wurden sie für folgende Gase folgendermafsen festgestellt, wobei indefs zu bemerken bleibt, dafs darüber hinaus eine, wenn auch schwache Verbrennung stattfinden kann :

Wasserstoff	:	0,217 H + 0,783 Luft.
Kohlenoxyd	:	$2 CO + N_2 + O$ bis $2 CO + N_2 + O_2$.
Methan	:	$CH_4 + 7,5 N_2 + O_4$.
Cyan	:	$C_2N_2 + 4 N_2 + O_4$.
„	:	$C_2N_2 + 4 NO$.

Für die früheren Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Gasexplosionen, deren ausführliche Miitheilung über den Rahmen dieses Berichts hinausgehen würde, siehe unten (1).

Mallard und Le Chatellier (2) beobachteten bei der Verbrennung von *Methan* sowie *Kohlenoxyd* und anderer *Gase* mit Luft oder Sauerstoff plötzliche anormale Druckerhöhungen, welche von denjenigen Drucken, die im Allgemeinen bei dem Procefs auftreten, erheblich abweichen. Zur genauen Messung construirten Sie einen besonderen *Apparat.* Ihre Erklärung des Phänomens geht dahin, dafs Sie annehmen, dafs eine Schicht Gas, welche schon verbrannt sei, eine nächste, noch nicht verbrannte, comprimire; wodurch bei einer raschen Operation lokale Ueberdrucke stattfinden, welche zugleich eine Erhöhung der Verbrennungstemperatur im Gefolge haben. Diese Ueberdrucke sind bei verschiedenen Gasgemischen natürlich verschieden. Für die obengenannten Gase sind sie weniger stark bei der Explosion mit Luft als mit Sauerstoff. Letzterer zeigt auch mit *Wasserstoff* das Phänomen sehr stark (3).

(1) Compt. rend. **94**, 101, 822; **95**, 151, 180 (Berthelot u. Vieille); Compt. rend. **94**, 149 (Berthelot); siehe auch JB. f. 1881, 1086. — (2) Compt. rend. **95**, 1352. — (3) Vgl. den vorhergehenden Artikel.

J. B. Hannay (1) setzte Seine (2) Untersuchungen über die *Absorption von Gasen durch feste Körper* fort. Er prüfte das Verhalten von sogenannten Vacuis, das heifst ob es möglich sei, vollkommene Vacua herzustellen in Rücksicht auf die Verdichtung der Gase auf Glas. Zu bestimmten Resultaten gelangte Er indefs nicht.

Bessere Resultate erhielt H. Kayser (3), als Er die Adsorption von *Gasen* an Flächen von *Glas* mit einander verglich. Obschon es Ihm, wie auch die früheren (4) Versuche lehrten, nicht gelang, eine bestimmte Gesetzmäfsigkeit diefsbezüglich aufzufinden, so liefsen sich doch interessante Vergleiche anstellen, welche auch für die Resultate von Dampfdichtebestimmungen von Wichtigkeit zu werden versprechen. Folgende Tabellen, welche durch die Druckänderungen eines mit verschiedenen Körpern in Berührung gebrachten Gases von einem bestimmten Volum ihre relative Adsorptionsfähigkeit an diesen feststellt, wurden durch Untersuchungen mit *Kohlensäure*, *schwefliger Säure* und *Ammoniak* gemacht. Kayser legte dabei grofsen Werth auf Reinheit und Trockenheit der Gase; es mufs indefs bemerkt werden, dafs Kohlensäure aus Marmor, woraus Er sie darstellte, niemals völlig luftfrei ist *(F.)*. Die zur Adsorption dienenden Oberflächen bestanden aus Glas-, Messingpulver oder Eisenspähnen.

Kohlensäure:

Eingel. Vol.	Druck in mm			
	leeres Gefäfs	Glaspulver	Messingpulver	Eisenspähne
20	152,0	—	153,0	153,5
40	310,0	302,5	304,5	306,5
60	460,0	452,8	455,5	457,0
80	607,0	603,5	605,6	607,0
100	758,5	753,4	756,0	757,5
120	908,0	903,4	904,0	910,5
140	1056,0	1054,5	1054,5	1059,0
160	1207,0	1204,0	1204,0	1203,0
180	1356,0	1352,0	1352,0	—
200	—	1501,0	—	—

(1) Phil. Mag. [5] **12**, 229. — (2) JB. f. 1881, 71. — (3) Ann. Phys. [2] **15**, 624. — (4) JB. f. 1881, 68.

Schweflige Säure:

Eingel. Vol.	Druck in mm			
	leeres Gefäfs	Glaspulver	Messingpulver	Eisenspähne
20	154,5	—	153,0	153,5
40	310,0	276,0	304,5	306,5
60	462,0	427,0	455,5	457,0
80	612,0	578,0	604,0	607,5
100	761,0	722,0	749,2	750,5
120	911,0	868,0	896,0	894,5
140	1057,0	999,0	1039,0	1036,0
145	1093,5	1016,0	1075,0	1072,0
150	1130,0	1062,0	1108,0	1105,0
155	1166,5	1091,0	1138,0	1135,0
160	1168,0	1116,0	1164,0	1151,7
165	1168,0	1134,0	1168,0	1162,0
220	1168,0	1167,0	1168,0	1168,0

Ammoniak:

Eingel. Vol.	Druck in mm			
	leeres Gefäfs	Glaspulver	Messingpulver	Eisenspähne
20	152,0	—	146,5	146,5
40	310,0	288,0	295,0	295,0
60	460,0	436,8	444,0	444,0
80	607,0	587,0	590,0	592,0
100	757,0	735,6	740,0	746,6
120	906,0	883,4	888,5	899,0
140	1052,0	1029,5	1032,5	1044,5
160	1199,0	1177,6	1181,0	1189,6
180	1345,0	1323,0	—	—
200	—	1468,0	—	—

Diese Tabellen zeigen, dafs der Druck im Allgemeinen am gröfsten ist im leeren Gefäfs, also die Adsorption am kleinsten. Sie ist in der Reihenfolge gröfser für Eisen, Messing, Glaspulver, doch läfst sich, weil von dieser Regelmäfsigkeit eine Reihe von Ausnahmen vorkommen, ein bestimmter Schlufs hieraus nicht ziehen.

Tschirikoff (1) empfiehlt die Anwendung des *Palladiums zur Absorption von Wasserstoff*, der sich bei den Operationen in zugeschmolzenen Röhren entwickelt, sogar zur quan-

(1) Bull. soc. chim. [2] **26**, 171 (Corresp.).

titativen *Bestimmung*. Beim Erhitzen der so erhaltenen Legirung Pd_2H entbindet sich ein regelmäſsiger Gasstrom von Wasserstoff, aus welchem Grunde Er dieselbe ohnehin zur Darstellung von *Wasserstoff* bei der Analyse empfiehlt.

Berthelot (1) führt die Aufnahmefähigkeit von *Wasserstoff* und *Sauerstoff* durch Platin zurück auf die Bildung von Wasserstoff- beziehungsweise Sauerstoffverbindungen des *Platins*, welche durch höhere Temperatur zerfallen. Durch genaue Messungen derart, daſs anfänglich das Metall in einen luftleeren Raum gebracht und danach durch Zuleiten des Gases damit imprägnirt wurde, resultirte Folgendes. *Platinschwamm* absorbirt ein Mehrfaches seines Volums an Wasserstoff und verliert bei 200° davon nur so viel, daſs es mit 1 Vol. desselben noch in Verbindung bleibt. 1 g Wasserstoff, an Platin gebunden, entbindet mit der entsprechenden Menge Sauerstoff oxydirt (welche Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Entflammung vor sich geht) + 9,5 cal. — *Platin*, welches mittelst *Ameisensäure* reducirt war, giebt in analoger Weise eine Verbindung mit Wasserstoff (0,0342 desselben werden von 65,255 g Pt absorbirt), von welchen 1 g mit Sauerstoff + 14,2 cal entwickelte, doch scheint es, daſs zweierlei Verbindungen dieser Art existiren, von denen die eine, die beständigere, + 25,8 cal mit Sauerstoff entbindet. — *Platinschwarz* gab zunächst keine vergleichbaren Resultate, da es sich als sauerstoffhaltig herausstellte. Wurde es vorher auf die Temperatur der Erweichung des Glases erhitzt, so absorbirte es zu 72 g 0,0671 g Wasserstoff, von welchem 1 g mit Sauerstoff + 12 cal entwickelte (2). — Mit *Sauerstoff*, wenn er in analoger Weise, wie oben für Wasserstoff angegeben, mit Platin in Berührung, erwärmt sich letzteres, wenn auch nicht sehr erheblich. Es fanden folgende Wärmewirkungen statt :

(1) Compt. rend. **94**, 1377; Chem. Centr. 1882, 457 (Ausz.). — (2) Vgl. JB. f. 1874, 111.

Mit Platinschwamm (117,6 g)	0,0088	cal
Mit Platin durch Ameisensäure reducirt (66,8 g) .	0,0094	„
Mit vorher erhitztem Platinschwarz (72 g) . .	0,0058	„
Mit Platinschwarz, das bei niederer Temperatur bereitet, mit Wasserstoff gesättigt und sodann während einiger Zeit der Luft ausgesetzt war (45,1 g)	0,018	„

Uebrigens stellte sich gerade für *Platinschwarz* heraus, dafs es erheblichen Veränderungen je nach seiner Behandlung unterlag. Trocknet man es bei mäfsig hoher Temperatur, behandelt es danach mit Sauerstoff in der Luftleere, so ist die Wärmewirkung bei der Aufnahme des letzteren je nach der vorhergehenden Erwärmung verschieden :

Nach einmaligem Erhitzen auf 200° (95,9°) . .	+ 0,0595	cal
„ dreimaligem „ „ „ . .	+ 0,0469	„
„ viermaligem „ „ „ . .	+ 0,0125	„
„ fünfmaligem „ „ „ . .	+ 0,0116	„

Vorliegende Untersuchungen, welche die Existenz von leicht zersetzbaren, aber nicht minder leicht sich bildenden Sauerstoffverbindungen des Platins sehr wahrscheinlich machen, erklären auch die leichte Zersetzbarkeit des *Wassers* durch einen noch so schwachen elektrischen Strom bei Gegenwart von Platin, sowie die Entzündung von *Knallgas* durch Platinmohr. Im letzteren Falle bildet sich offenbar zunächst ein *Platinhydrür*, welches, wie oben gezeigt wurde, sich unter Entflammung mit Sauerstoff vereinigt.

J. B. Hannay (1) hat in einem Aufsatze, betitelt : *Die Grenze des flüssigen Zustands*, eine Reihe von Versuchen zur Bestimmung des *kritischen Punkts* von *Alkohol* durchgeführt. Indem wir für den dazu construirten Apparat und die Einzelheiten der Versuche selbst auf die Abhandlung verweisen, sei hier nur das Resultat hervorgehoben, dafs die kritische Temperatur des Alkohols = 235,47° unter einem Druck von 67,07 atm ist. Aufserdem wurde der Einflufs untersucht, welchen die Gegenwart von Gasen : Wasserstoff, Stickstoff auf seine kritische Temperatur ausübt. Für *Wasserstoff* ergab sich, dafs letztere

(1) Lond. R. Soc. Proc. **32**, 294.

etwas herabgedrückt sowie für einen sehr grofsen Ueberdruck (178,8 atm) nicht modificirt wurde, für Stickstoff dagegen ergab sich keine Beeinflussung des kritischen Punktes. Ganz allgemein konnte ferner aus diesen Versuchen gefolgert werden, 1) dafs der flüssige Zustand eine Grenze hat, welche als Isotherme durch den kritischen Punkt geht und 2) dafs der *Dampfzustand* als ein besonderer vom *Gaszustand* zu unterscheiden ist.

V. Steudel(1) hat die von Lothar Meyer und O. Schumann (2) begonnenen Untersuchungen über *Transpiration von Dämpfen* auf eine Reihe weiterer homologer Verbindungen der *Fettreihe* ausgedehnt, von welchen folgende Mittelwerthe verzeichnet zu werden verdienen, in welchen die Zahlen den Reibungscoëfficienten η mal 10^6 darstellen :

$\eta \cdot 10^6$

Radical	Alkohol	Chlorid	Bromid	Jodid
Methyl	185	116 *)	—	245
Aethyl	142	105 *)	183	216
Normales Propyl	142	146	184	210
Isopropyl	162	148	176	201
Normales Butyl	143	149	—	202
Isobutyl	144	150	179	204
Tertiäres Butyl	160	150	—	—

*) Nach Graham's Versuchen berechnet.

Hiernach fallen bei vielen Repräsentanten der *homologen Verbindungen* die Werthe von η fast zusammen und bei anderen sind sie davon für ein jedes Glied der Alkohole, Chloride u. s. w. nur wenig verschieden. Die beobachteten *Chloride* haben sämmtlich den gleichen Reibungscoëfficienten $\eta = 0,000149$; die *Bromide* schwanken ebenfalls in ihren Werthen kaum und auch die *Jodide* haben, wenigstens in ihren höheren Gliedern, übereinstimmende Reibungscoëfficienten. Da die Reibung von der molekularen Weglänge und diese von dem Querschnitt und mithin vom Volum der Molekeln abhängig ist, so lassen sich diese Gröfsen aus der Reibungsconstante berechnen. Thut man

(1) Ann. Phys. [2] 16, 369. — (2) JB. f. 1881, 61 f.; JB. f. 1878, 44.

dieſs, so zeigt sich, daſs die *Querschnitte* der *Moleküle isomerer Körper* nicht gleich sind, doch ergiebt sich aus den vorliegenden Beobachtungen allgemein noch keine dieſsbezügliche Regel. — Für die nach der Kopp'schen Regel (1) und die aus der Reibung berechneten *Molekularvolumina* findet man, daſs die letzteren ungefähr halb so groſs sind, als die nach Kopp's Methode gegebenen; sie stehen also beide untereinander in dem gleichen Verhältniſs. — Anknüpfend an obige Untersuchungen macht Lothar Meyer (2) einige Bemerkungen, in welchen Er unter Anderem darauf aufmerksam macht, daſs auch bei ungefähr gleichem Molekulargewicht *Jod* in Verbindungen eine gröſsere Reibung erzeugt als *Brom* und dieses wieder eine gröſsere als *Chlor*.

A. Naccari und S. Pagliani (3) bestimmten die *Maximaltension* der *Dämpfe* einiger *Flüssigkeiten* nach der dynamischen Methode, nachdem Sie zunächst festgestellt hatten, daſs Wasserdampf hiernach gute, mit den Regnault'schen Zahlen übereinstimmende Resultate ergab. Untersucht wurden : *Toluol*, Normal-*Propylalkohol*, *Isobutylalkohol*, *Propionsäure-Aethyläther*, *Essigsäure-Aethyläther*, *Ameisensäure-Aethyläther*. In der Tabelle bezeichnet t die Temperaturen entsprechend den Dampftensionen F in mm, t' die Temperaturen entsprechend den Dichten δ :

Toluol				Normaler Propylalkohol				Isobutylalkohol			
t	F	t'	δ	t	F	t'	δ	t	F	t'	δ
54,99	112,8	0,00	0,8822	59,73	153,7	0,00	0,8203	70,72	164,1	0,00	0,8162
56,03	117,6	2,77	0,8797	64,07	190,2	8,92	0,8133	75,70	208,7	7,56	0,8105
57,94	127,5	3,59	0,8789	67,95	227,2	9,71	0,8127	79,28	245,1	8,49	0,8098
60,84	143,4	10,17	0,8729	71,36	266,6	24,61	0,8007	82,43	282,4	14,50	0,8052
64,39	164,8	10,89	0,8722	74,12	303,4	25,46	0,8001	85,33	320,9	17,80	0,8027
66,76	180,6	14,13	0,8692	76.79	342,9	38,18	0,7898	88,19	361,7	19,00	0,8018
70,77	209,5	16,04	0,8675	78,86	374,1	43,35	0,7854	90,54	398,4	19,10	0,8017
75,13	245,8	18,43	0,8653	81,22	412,0	44,16	0,7848	92,68	435,8	30,71	0,7927
77,61	267,4	28,74	0,8556	83,41	450,0	53,10	0,7773	94,83	475,0	31,25	0,7923
78,60	277,7	32,61	0,8520	85,31	488,1	54,51	0,7761	96,91	515,3	37,29	0,7872

(1) JB. f. 1854, 21. — (2) Ann. Phys [2] 16, 394. — (3) Ann. Phys. Beibl. 6, 87.

Toluol				Normaler Proplalkohol				Isobutylalkohol			
t	F	t′	δ	t	F	t′	δ	t	F	t′	δ
80,47	296,1	42,24	0,8430	87,24	528,4	66,72	0,7652	98,82	557,1	46,56	0,7800
82,12	313,6	45,12	0,8404	88,90	564,1	67,46	0,7646	100,6	596,5	46,71	0,7799
82,93	321,8	56,84	0,8288	90,54	603,0	76,74	0,7560	102,4	639,2	60,70	0,7680
84,68	341,4	60,04	0,8258	92,11	641,8	77,69	0,7550	104,2	682,9	68,97	0,7608
87,15	370,8	71,13	0,8149	93,56	676,4	84,18	0,7488	105,3	711,5	80,86	0,7497
90,23	410,1	72,46	0,8136	94,60	704,5	84,98	0,7480	106,4	741,8	99,28	0,7318
92,77	445,8	86,14	0,8002	95,77	739,9	94,40	0,7385	107,8	780,9	99,48	0,7315
94,17	465,7	99,01	0,7874	95,91	742,5			109,2	822,0	101,97	0,7295
95,67	487,0	99,19	0,7873	97,10	778,3			110,5	860,3		
97,46	515,5	105,17	0,7811	98,32	816,8			111,7	899,2		
99,14	544,5			99,71	858,8			112,3	917,0		
101,89	591,1			100,87	897,0			113,1	940,1		
103,73	623,6			101,06	913,0						
104,37	639,9										
105,22	652,4										
106,75	681,5										
108,35	715,2										
108,94	731,1										
109,34	739,9										
110,76	769,0										
111,92	795,5										
113,39	830,2										
114,82	864,4										
115,78	887,7										
116,71	912,0										

Propionsäure-Aethyläther				Essigsäure-Aethyläther				Ameisensäure-Aethyläther			
t	F	t′	δ	t	F	t′	δ	t	F	t′	δ
49,53	120,5	0,00	0,9109	36,83	172,3	0,00	0,9227	20,26	193,7	0,00	0,9367
51,71	133,1	12,03	0,8975	41,46	211,2	12,41	0,9081	24,07	229,5	10,84	0,9238
58,87	180,5	12,60	0,8968	45,40	249,6	12,80	0,9076	28,33	275,7	11,24	0,9233
65,31	229,2	24,12	0,8837	49,33	293,2	26,24	0,8914	31,20	311,2	20,03	0,9122
69,50	269,4	24,57	0,8832	52,68	334,8	27,72	0,8896	34,18	352,6	20,60	0,9113
74,16	317,9	30,43	0,8764	55,53	373,6	29,37	0,8875	36,44	385,8	32,79	0,8959
76,61	353,0	31,12	0,8757	57,95	409,3	41,13	0,8730	38,89	425,5	33,53	0,8949
81,14	412,6	41,54	0,8637	60,53	450,1	42,34	0,8715	40,87	459,9	34,52	0,8936
83,64	451,3	42,18	0,8629	62,98	491,6	50,26	0,8613	42,81	495,9	38,70	0,8882
87,47	514,5	51,29	0,8523	65,22	531,4	51,75	0,8594	44,84	535,9	40,02	0,8865
90,13	562,6	52,05	0,8514	67,48	575,2	60,73	0,8482	46,61	537,0	40,23	0,8862
90,19	563,6	63,32	0,8379	69,55	617,0	61,87	0,8466	48,60	617,1	49,39	0,8745
92,56	612,3	64,46	0,8365	71,65	661,6	73,18	0,8316	50,30	656,9	49,76	0,8740
95,32	666,7	73,88	0,8254	73,56	704,2	73,74	0,8309	51,82	694,3	51,61	0,8712
97,01	704,7	74,46	0,8247	76,85	783,0			53,60	740,2	51,94	0,8707
98,27	736,7	82,78	0,8148					55,15	782,2		
98,49	738,8	84,58	0,8124					56,46	819,1		
99,88	772,6	92,96	0,8020					57,78	857,8		
101,41	808,8							59,08	897,2		
102,49	836,2							60,50	941,9		
103,97	872,6										
105,34	909,6										

E. B. Hagen (1) hat über die *Spannungen* des gesättigten *Quecksilberdampfs* bei niederen Temperaturen Untersuchungen angestellt und ist dabei zu wesentlich anderen Resultaten als Regnault (1844) gekommen. Der dazu dienende Apparat bestand im Wesentlichen aus einem längeren, oben U-förmig gestalteten Rohr, von dessen oberen Schenkeln aus je eine umgebogene zugeschmolzene Röhre lief, welche mit Kältemischungen umgeben werden konnte. Bei der Einbringung des (völlig reinen, destillirten) Quecksilbers, welches mittelst einer am Ende des unteren Rohrs angebrachten Capillare, die später abgeschmolzen wurde, geschah und zwar derart, daſs der Apparat zunächst sorgfältigst ausgepumpt wurde, lieſs sich somit jeglicher Zutritt von Luft vermeiden. Die Ablesung des Niveauunterschieds nach dem Abkühlen der einen oberen, zum U-Schenkel führenden Röhre, geschah, wie üblich, durch das Kathetometer. Auf die Weise wurde gefunden :

Temperatur	Quecksilberdampfspannung nach		Temperatur	Quecksilberdampfspannung nach	
	Hagen	Regnault		Hagen	Regnault
	mm	mm		mm	mm
0°	0,015	0,0200	60°	0,055	0,1643
10	0,018	0,0268	70	0,074	0,2410
20	0,021	0,0372	80	0,102	0,3528
30	0,026	0,0530	90	0,144	0,5142
40	0,033	0,0767	100	0,21	0,7455
50	0,042	0,1120			

Die Unterschiede der Zahlenwerthe nach den Beobachtungen Hagen's von denen Regnault's sind hiernach sehr erheblich.

P. de Heen (2) hat, ausgehend von dem allgemeinen Satze, daſs die *Ausdehnung* der *Flüssigkeiten* für eine bestimmte Temperatur sich vollzieht nach der Gleichung $V = 1 + at = bt^2 + ct^3$ u. s. w. eine Differenzialformel abgeleitet, nach welcher die Relation $\frac{dV}{dt} = 3\frac{da}{dt} = \alpha V \frac{n}{3}$ gilt (V = dem Flüssigkeitsvolum, entsprechend der Länge a, t = der Tem-

(1) Ann. Phys. [2] **16**, 610. — (2) Belg. Acad. Bull. [3] **4**, 528.

peratur), in welcher $\frac{dV}{dt}$ die Raumvergröfserung für ein Wachsthum der Temperatur um 1⁰ dargestellt. α ist gleich dem Ausdehnungscoëfficienten bei 0⁰ und n stellt sich dar als die Constante 7, so dafs die Gleichung in:

$$\frac{dV}{dt} = \alpha V^{2,333}$$

transformirt werden kann. Es zeigte sich in der That, dafs die Berechnung nach dieser Formel mit der Beobachtung für eine gröfsere Anzahl *Säuren der Fettreihe*, *Chloriden* des *Kohlenstoffs*, *Titans*, *Schwefels*, für *Arsen*, *Zinn*, *Phosphorbromür*, *Schwefelkohlenstoff*, *Cymol*, *Benzol*, *Terpen*, *Anilin*, *Nitrobenzol*, *Benzylalkohol*, *Benzoylchlorid*, *Benzonitril*, *Methyldisulfid*, *Halogenverbindungen der Fettreihe*, *Cuminol* und mehrerer *Ester* übereinstimmte. Die Formel gilt bis zu Temperaturen, bei welchen Dissociation eintritt, welches Eintreten im Allgemeinen in der Nähe des *kritischen Punktes* stattfindet. Diefs wurde für *Chloräthyl* (130⁰), *Untersalpetersäure* (90⁰) und *schweflige Säure* (130⁰) constatirt, während andere Körper durch die Unbeständigkeit der Werthe für dV/dt zeigten, dafs sie bei sehr viel niederer als ihrer kritischen Temperatur zur *Dissociation* zu bringen seien. Diefs geschah bei 100⁰ für: *Amylmercaptan*, *Sulfocyanmethyl*, *Dibutyl*, *Amylbromid*, *Amylchlorid*; bei 60⁰ für *Propargylalkohol* (1) und schon bei 50⁰ für *Aethylpropargyläther* (2). — Für feste Körper gilt obige Gesetzmäfsigkeit nicht.

R. Schiff (3) bestimmte die *Capillaritätsconstanten* verschiedener *Flüssigkeiten* bei ihrem Siedepunkte. Er bediente sich dazu vergleichsweise einer U-Röhre mit einem engeren und einem weiteren, aber nicht übermäfsig verschiedenen Schenkel und fufste auf folgender theoretischer Betrachtung. Sei d = dem Durchmesser der engeren, d' = dem der weiteren Röhre, h die beobachtete Höhendifferenz und n die Steighöhe in einer Normalröhre von 1 mm Durchmesser, so ist:

(1) JB. f. 1872, 335. — (2) Daselbst, 336. — (3) Ber. 1882, 2965.

$$n = h \frac{dd'}{d'-d}.$$

Da nun die Höhendifferenz h gleich ist H–H' und man die Correctionen für die Menisken zu beziehungsweise m und m' annehmen kann, so folgt hc = (H + m)–(H' + m') oder hc = H–H' + m–m' = h + m–m'. An Stelle von m und m' läfst sich nun nach einer weiteren Ausführung Schiff's ohne wesentliche Fehler der Ausdruck :

$$m - m' = \frac{\frac{r}{3} - \frac{R}{3} + \frac{f}{3} - \frac{F}{3}}{2}$$

setzen, in welchen r = dem Radius der engen, R = dem der weiten Röhre, f = der Höhe des Meniskus in der engen, F = der des Meniskus in der weiten Röhre ist. Man erhält daher für n den Ausdruck :

$$n = \frac{dd'}{d' - d} \cdot \left\{ h + \frac{\frac{r}{3} - \frac{R}{3} + \frac{f}{3} - \frac{F}{3}}{2} \right\}.$$

Für *Wasser* ergab sich hiernach die richtige Steighöhe n = 30,181 mm (berechnet nach einer Formel von Frankenheim (1) n = 30,180 mm). Für die folgenden Körper ist der Werth für C angegeben, das heifst $C = ns_t$, in welchem Ausdruck s_t das spec. Gewicht bei t^0 (dem Siedepunkt) der Flüssigkeit bezeichnet. Es wurde gefunden :

	Siedepunkt (t)	s_t	$C = ns_t$
Methylalkohol	64,2°	0,7475	7,636
Aethylalkohol	78,0°	0,7381	7,059
Propylalkohol	97-97,1°	0,7365	7,002
Isopropylalkohol	81,1°	0,7413	6,808 (2)
Chloroform	60,6°	1,4081	9,121
Tetrachlorkohlenstoff . . .	75,2°	1,4802	8,160
Aethylenchlorür	83,2°	1,1576	9,719
Benzol	79,8-79,9°	0,8111	8,646
Toluol	109,8-109,9°	0,7780	7,383
Xylol (hauptsächlich o-) .	141,1°	0,7559	6,698
m-Xylol	139,2°	0,7571	6,718
p-Xylol	138,1°	0,7543	6,662
p-Cymol	176,2°	0,7248	5,586.

(1) Aus dem Jahr 1835. — (2) Die Reinheit des Alkohols konnte bezweifelt werden.

Bei *aromatischen Verbindungen* scheinen die Capillaritätsconstanten hiernach beim Siedepunkte mit steigendem Molekulargewicht abzunehmen.

E. Wiedemann (1) hat nach Versuchen von Berthelot aus dem Jahre 1850 die wahre *Cohäsion* von *Flüssigkeiten* abgeleitet. Letzterer beobachtete eine Volumvergröfserung von Wasser beim Erwärmen im geschlossenen Rohr auf etwa 28° um 0,00250, ohne dafs ein Zerreifsen der Flüssigkeitsschicht stattfand. Nimmt man an, dafs die Dilatabilität des Wassers ebenso grofs ist wie seine Compressibilität und setzt man den Compressibilitätscoëfficienten = 0,000045, so würde der obigen Volumvergröfserung eine Spannung auf der Oberflächeneinheit von etwa 55 atm entsprechen. Dieser Werth wäre die untere Grenze für die Kraft, mit welcher die Flüssigkeitsschichten auf der Flächeneinheit aneinander oder auch an der benetzten Gefäfswand festgehalten werden; diese Kraft darf man aber mit der Capillarität nicht verwechseln.

A. M. Worthington (2) hat die äufserlichen Erscheinungen studirt, welche eintreten, wenn Tropfen irgend welcher *Flüssigkeiten* auf flüssige oder feste Körper auffallen. An dieser Stelle kann darauf nur hingewiesen werden.

Die Arbeit von F. D. Brown (3) über die Destillation mischbarer *Flüssigkeiten*, fractionirte *Destillation* (4) und den Siedepunkt von Mischungen (5) ist auch in einer deutschen Uebersetzung (6) erschienen.

G. Krüfs (7) versuchte wie Burger (8) durch eine optische Untersuchung die Frage zu entscheiden, ob die von Melde (9) zunächst beobachtete Thatsache, dafs das *Absorptionsspectrum* einer *Lösung* gemischter Substanzen nicht immer der Summe der Spectren der einzelnen Bestandtheile derselben entspricht, auf einer physikalischen oder chemischen Aenderung

(1) Ann. Phys. [2] 17, 987. — (2) Lond. R. Soc. Proc. 34, 217; Chem. News 45, 79. — (3) JB. f. 1881, 878 f. — (4) Daselbst, 1283. — (5) Daselbst. — (6) Chem. Centr. 1882, 62, 75, 90. — (7) Ber. 1882, 1248. — (8) JB. f. 1878, 180. — (9) JB. f. 1865, 85.

der Lösung beruhe. Zur Untersuchung bediente Er sich einer Vergleichsmethode, wonach zunächst Gefäfse von planparallelen Glasplatten, mit den einzelnen Lösungen von je der Concentration 1 beschickt, hintereinander und sodann das Gemisch von zwei derselben von der Concentration 1 : 1 in einem nach Inhalt und Weite doppelt so grofsem Gefäfs vor einem Spectroskop aufgestellt wurden. Aehnliches geschah für drei Lösungen, welches gleichfalls zunächst hintereinander und dann in einem einzigen Gefäfs von dreifacher innerer Weite gemischt zur Anwendung kamen. Für Körper, welche nachweislich sich chemisch umsetzen, als *Fuchsin* und *Pikrinsäure*, konnte schon ohne weitere Hülfsmittel eine wesentliche Aenderung des Spectrums bemerkt werden. Bei Stellung der Gefäfse hintereinander zeigte sich der Absorptionsstreifen von λ = 570,4 — 518,2, während dieser beim Gemisch verschwunden war und dafür eine von λ = 576,9 gegen Violett bis λ = 483,8 zunehmende Absorption zum Vorschein kam. Für die folgenden Körper indefs, welche aufeinander chemisch nicht einfach reagiren : *Schwefels. Kupfer-Ammonium* und neutrales *chroms. Kalium* liefs sich nur mit Hülfe des Vierordt'schen Apparats (1) ein Resultat erhalten. Danach zeigte sich aber ein deutlicher Unterschied : Die getrennten hintereinander aufgestellten Lösungen gaben für die Region E 26 F — E 45 F den Extinctionscoëfficienten ε_1 = 0,52784 und für E 63 F — E 80 F den Coëfficienten ε_2 = 0,44250; die Mischflüssigkeit (1 : 1) ergab dagegen für die Region E 26 F — E 45 F ε_1 = 0,21468 und für E 63 F — E 80 F ε_2 = 0,07573. Hiernach scheint also die Spectraluntersuchung ein einfaches Mittel zu sein, über den Zustand gemischter *Lösungen*, rücksichtlich der chemischen Veränderung bei der Mischung, zu entscheiden.

In Fortsetzung Seiner (2) Versuche über die Krystallisation *übersättigter Lösungen* hat J. M. Thomson in Gemeinschaft mit W. Popplewell Bloxam (3) die der Lösungen von

(1) JB. f. 1875, 901. — (2) JB. f. 1879, 78 f. — (3) Chem. Soc. J. **41**, 379.

Doppelsalzen untersucht. Für folgende Quecksilberdoppelsalze fand Er das bemerkenswerthe Resultat, dafs sie (als Doppelsalze) nicht durch ihren Alkalicomponenten, wohl aber durch ihren Quecksilbercomponenten (also Chlor-, Brom- oder Jodquecksilber) zum Auskrystallisiren zu bringen waren. Die Salze betrafen : *Chlorquecksilber-Chlorammonium*, $HgCl_2 . (NH_4Cl)_2 . 3 H_2O$; *Bromquecksilber-Chlorammonium*, $HgBr_2 . (NH_4Cl)_2 . 3 H_2O$; *Bromquecksilber-Bromammonium*, $HgBr_2 . (NH_4Br)_2 . 3 H_2O$ und *Jodquecksilber-Jodkalium*, $HgJ_2 . 2 KJ$. Diefs scheint indefs daher zu kommen, dafs die Quecksilberhalogene den entsprechenden Doppelsalzen in ihrer Krystallform ähnlicher sind als die Alkalihalogene. *Cyanquecksilber-Chlorammonium*, $Hg(CN)_2 . NH_4Cl$, wurde aus übersättigter Lösung sowohl durch Cyanquecksilber als Chlorammonium zum Auskrystallisiren gebracht; dagegen gelang es bei *Kalialaun*, $AlK(SO_4)_2 . 12 H_2O$, weder durch Kaliumsulfat noch durch Aluminiumsulfat eine Krystallisation zu bewirken. Aus letzterer Thatsache ist demnach mit Sicherheit zu schliefsen, dafs der Alaun bei seiner Lösung in Wasser sich nicht in seine Componenten spaltet, während diefs für die obigen Salze zweifelhaft bleibt. Was jenen betrifft, so wurde noch constatirt, dafs bei 15° gesättigte Lösungen von Kalium- und Aluminiumsulfat nach dem Zusammenbringen unter beträchtlicher Temperaturerhöhung Alaunkrystalle ausschieden; sowie, dafs eine bei 95° gesättigte Alaunlösung allmählich Krystalle absetzte, die sich deutlich in ihrer Form von der gewöhnlichen des Alauns unterschieden, in ihrer Zusammensetzung davon aber keinen Unterschied zeigten und beim Berühren mit einem Glasstab unter heftiger Erwärmung in ihre gewöhnliche Form übergingen. Wie für Cyanquecksilber-Chlorammon, so wurde auch für *schwefels. Zink-Kupfer* (Lefort's Salz) $Zn_3Cu(SO_4)_4 . H_2O$ nachgewiesen, dafs es sowohl durch Kupfer- als auch Zinksulfat zum Ausscheiden zu bringen war. Indefs zeigten die nach der einen oder anderen Methode erhaltenen Krystalle, obschon in ihrer Zusammensetzung identisch, in ihrer Form erhebliche Verschiedenheit. — Weder *phosphors. Natrium-Ammonium*, $Na(NH_4)HPO_4 . 4 H_2O$, noch *arsens. Natrium-Am-*

monium, $Na(NH_4)HAsO_4 . 4 H_2O$, konnten durch irgend einen der Componenten zum Krystallisiren gebracht werden. — Für übersättigte Lösungen von *weins.* und *citronens.* Doppelsalzen ergab sich Folgendes. *Weins. Kalium-Natrium*, $KNa[CH(OH)COO]_2 . 4 H_2O$, liefs sich aus der Lösung durch weins. Kalium fällen, doch zeigten die abgeschiedenen Krystalle die Form des letzteren Salzes und gingen sie erst durch Umrühren unter heftiger Erwärmung, analog dem Alaun, in ihre gewöhnliche Form über. Aehnliches liefs sich für *citronens. Kalium-Natrium* beobachten, während gegenüber *citronens. Magnesium-Natrium* sich sowohl Magnesium- als auch Natriumcitrat indifferent erwiesen.

F. M. Raoult (1) stellte mit folgenden *Lösungsmitteln* vielfache Versuche für anorganische und organische Substanzen (mehr als 200) an, woraus Er die unten mitgetheilten Schlüsse zog. Die Lösungsmittel waren : Wasser, Benzol, Nitrobenzol, Aethylenbromür, Ameisensäure, Essigsäure. Bezeichnet man mit T die Temperaturänderung (molekulare Temperaturerniedrigung), welche ein Körper erfährt, in welchem zu 100 g ein dem Molekulargewicht entsprechender Theil eines anderen gelöst wurde, ist also :

$$MA = T \text{ (M gleich dem Molekulargewicht)},$$

so findet sich für vorgenannte Mittel die Gesetzmäfsigkeit, dafs allemal nach der Lösung sich der Schmelzpunkt derselben erniedrigt. Diese Erniedrigung scheint ferner nach einer bestimmten Regel zu erfolgen, so dafs durch Division des Werthes der molekularen Temperaturerniedrigung durch das Molekulargewicht eine unveränderliche Constante erhalten zu werden scheint. Wasser macht indefs hiervon eine Ausnahme.

E. Wiedemann (2) hat einige Werthe für den Bunsen'schen Absorptionscoëfficienten α zusammengestellt. Derselbe ist bei der Temperatur $t = \alpha = a - bt + ct^2$, in welcher Gleichung a und b Constante sind. Da sich für dieselbe auch schreiben läfst :

(1) Compt. rend. **95**, 1030. — (2) Ann. Phys. [2] **17**, 349.

$$\alpha = a\left(1 - \frac{b}{a}t + \frac{c}{a}t^2\right),$$

so wurden die Werthe a, b 10^6, c 10^7, sowie $\frac{b}{a}$ und $\frac{c}{a}$ für mehrere Gase und Wasser berechnet.

	a	$b10^6$	$c10^7$	$\frac{b}{a}$	$\frac{c}{a}$
Wasserstoff	0,0193	0	0	0	0
Stickstoff	0,0203	539	112	0,02648	0,000548
Luft	0,0247	654	135	0,026487	0,000548
Diäthyl	0,0315	1045	251	0,033198	0,000796
Kohlenoxyd	0,0329	816	164	0,0243	0,000499
Sauerstoff	0,0412	1089	226	0,02648	0,000548
Sumpfgas	0,0545	1180	103	0,02166	0,000188
Dimethyl	0,0871	3324	603	0,03816	0,000692
Aethylwasserstoff . .	0,0946	3532	628	0,03735	0,000663
Aethylen	0,2563	9136	1881	0,03564	0,000654
Propylen	0,4465	22075	5388	0,04943	0,001206
Stickoxydul	1,3052	45362	6483	0,03475	0,000496
Kohlensäure	1,7967	77610	16424	0,04320	0,000914
Schwefelwasserstoff .	4,3706	83687	5213	0,01914	0,000119
Schweflige Säure . .	79,789	2607700	293490	0,03268	0,000367
Chlor	3,0361	46196	1107	—	—

Th. Schlösing (1) empfiehlt zur sicheren Absorption *gasförmiger*, in Luft staubartig zertheilter Körper, die betreffenden Condensationsgefäfse zu erwärmen. Durch besondere Versuche wurde nachgewiesen, dafs ammoniak-, chlorwasserstoff-, schwefelsäure- und ammoniumcarbonathaltige Luft durch die entsprechenden Absorptionsmittel bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr unvollständig, bei Temperaturen von 100° und höher, bis zu welcher die Absorptionsgefäfse erwärmt wurden, dagegen vollständig absorbirt werden konnten. Die Erklärung für diese Erscheinung ist darin zu finden, dafs *Gase* nur dann vollständig von den Medien absorbirt werden, wenn sie wirklich und nicht nur scheinbar (als „Staub“) im gasförmigen Zustand vorhanden sind.

E. Kumpf (2) bestimmte den Absorptionscoëfficienten von *Chlor* durch *Chlornatriumlösungen*, wobei besonders nachge-

(1) Compt. rend. 94, 1137. — (2) Ann. Phys. Beibl. 6, 276.

wiesen wurde, dafs eine Bildung von Chloroxyverbindungen, welche nach Berthelot (1) bei der Einwirkung der Körper sollte stattfinden, nicht eintrat. Die Absorptionscoëfficienten x betrugen für Lösungen folgender Concentration und der Temperatur t :

9,97 Proc. NaCl		16,01 Proc. NaCl		19,66 Proc. NaCl	
t	x	t	x	t	x
7,9	1,8115	6,0	1,5866	0	1,6978
11,9	1,5879	11,6	1,2227	9,2	1,2145
15,4	1,3684	16,4	1,0121	9,3	1,2068
18,8	1,2785	21,4	0,8732	14,8	0,9740
22,6	1,0081	26,9	0,7017	15,4	0,9511
				20,4	0,7758
				21,9	0,7385

Unterhalb der bezeichneten Anfangstemperaturen scheidet sich bei dem Experiment Chlorhydrat ab; ist die Lösung völlig gesättigt, so fällt beim weiteren Einleiten von Chlor merklich Chlornatrium aus.

Aus einer längeren Abhandlung von W. L. Goodwin (2) über den Einflufs von *Salzen (Chloriden)* auf die *Löslichkeit* und das Verhalten des *Chlors* in Wasser beziehungsweise über die Löslichkeit von Chlor in Salzlösungen können hier nur die Schlufsergebnisse mitgetheilt werden. Bei niederer Temperatur wird die Bildung des *Chlorhydrats* verhindert durch die Chloride : *Chlormagnesium*, *Chlorcalcium*, *Chlorstrontium*, *Chloreisen* (Chlorid) und *Chlorkobalt*. Durch eine derartige chemische Wirkung wird also die Löslichkeit des Chlors bei niederer Temperatur beeinflufst, während bei höherer eine physikalische Beeinflussung nicht nur obiger, sondern auch anderer Chloride auf die Löslichkeit zu constatiren ist. *Chlorlithium* vergröfsert übrigens die Löslichkeit des Chlors und das Gleiche ist für die Säure *Chlorwasserstoff* zu bemerken.

S. v. Wroblewski (3) hat in einer sorgfältigen Unter-

(1) JB. f. 1880, 103 f. — (2) Ber. 1882, 3039 bis 3051. — (3) Ann. Phys. [2] 17, 103; siehe auch diesen JB. : anorganische Chemie.

suchung über das Verhalten der *Kohlensäure* gegen Wasser unter hohem Druck nachgewiesen, daſs dieselbe mit diesem ein *Hydrat* zu bilden im Stande ist. Gegenüber Stephan (1), welcher die Meinung vertrat, daſs Kohlensäure, wie Gase überhaupt, bei ihrer Lösung in Wasser als solche darin vorhanden sind, ist v. Wroblewski, gestüzt auf neue Beobachtungen und mit Zuhülfenahme sorgfältig construirter Apparate, welche im Original des Eingehenden beschrieben werden, zur gegentheiligen Ueberzeugung gekommen. Wenn Kohlensäure bei 0° unter einem Druck von mehr als 35 atm steht, so verflüssigt sie sich mit wachsendem Druck; vermindert man diesen nach der völligen Verflüssigung ganz langsam, so verdunstet die Kohlensäure allmählich und stetig, bis der ursprüngliche Zustand erreicht ist. Dieſs geschieht indeſs nicht, sofern man den Druck plötzlich nach der Verflüssigung abnehmen läſst und zwar nicht unterhalb 12,3 atm. In diesem Falle bedeckt sich die Innenfläche des Eudiometerrohrs mit einem dünnen Reif und zwar bis zu der Höhe, zu welcher man bei der Compression (mit Wasser) hinaufgegangen war. Daſs dieser Reif kein durch die bei der Expansion erzeugte Kälte gefrorenes Wasser ist, läſst sich dadurch darthun, daſs wenn bei dem Experiment der Druck auf weniger als die angegebenen Atmosphären sinkt, ersterer auf einmal verschwindet. Aber es lehrte auch ein besonderer Versuch, daſs gefrorenes Wasser und dieser Reif sich total verschieden verhalten, da jenes bei einer analogen Druckabnahme noch lange bestehen bleibt. Auſserdem kann letzterer bei einer erheblich höheren Temperatur hervorgerufen werden, lediglich durch *Expansion* und entsprechender Druckvergröſserung (26,1 atm bei + 6,8°). Diesen Druck nennt v. Wroblewski den *kritischen Druck* der Erscheinung. Derselbe beträgt :

bei 0,48°	. . . .	12,7 atm
„ 2,7°	. . . .	16,7 „
„ 3,6°	. . . .	17,9 „

(1) JB. f. 1878, 46 ff.

bei 5,3°	. . . .	21,8 atm
„ 6,3°	. . . .	23,3 „
„ 6,8°	. . . .	26,1 „

Das *Kohlensäurehydrat* ist dichter als das mit der Kohlensäure gesättigte Wasser. Manchmal gelingt es, bei in gröfserem Mafsstabe unternommenen Versuchen, durch passende Druckänderungen eine Schicht des Hydrats von der Glaswand abzuschälen, so dafs sie frei im Wasser schwimmen könnte; in diesem Falle sinkt sie zu Boden. Um zu untersuchen, ob das Kohlensäurehydrat die Formel $CO_2.H_2O = CO\langle^{OH}_{OH}$ besitze, wurde derart verfahren, dafs ein paar Milligramm Wasser durch ein bestimmtes Volum Kohlensäure (bei 0° und dem Druck P = 16 atm) völlig in Hydrat übergeführt und das rückständige Gas auf ein solches Volum gebracht wurde, dafs es dem ursprünglichen gleich war, also einen anderen Druck P′ ausübte. Die in Verbindung eingetretene Gasmenge Q ist denn durch die Gleichung :

$$Q = V(PK - P'K')$$

gegeben, in welcher K und K′ die den Werthen von P und P′ bei der Temperatur 0° entsprechenden Constanten sind. Da die Volumbestimmungen um so genauer ausfallen mufsten, je enger die Versuchsröhre war, so verwendete Er eine solche von dem Durchmesser 0,3911 cm bei 0°. Die Länge des vom Gase einzunehmenden Raums betrug dabei mehr als 11 cm, wodurch eine genaue Messung möglich war. Die Bestimmung der ins Versuchsrohr eingeführten Wassermenge geschah mittelst Zählung von Tropfen, welche aus einem genau vertikal gehaltenen, zu einer Capillare ausgezogenen Rohr ausflossen. Auf die Weise wurde im Mittel aus 19 Analysen ein Resultat erhalten, nach welchem sich wirklich das *Kohlensäurehydrat* nach der vermutheten Formel $CO(OH)_2$ zusammengesetzt erwies.

Derselbe (1) führte des Näheren aus, dafs im Gegensatz zu den Untersuchungen von Khanikoff und Louguinine (2) die Absorbirbarkeit eines Gases *(Kohlensäure)* bei constanter Temperatur dem Druck nicht proportional sei. Es wächst im

(1) Compt. rend. 94, 1355. — (2) JB. f. 1867, 90.

Gegentheil der Sättigungscoëfficient viel rascher als der Druck, bis zu einer gewissen Grenze, wie folgende Tabelle des Näheren ausführt :

P Druck in atm	S Sättigungscoëfficient (Gasvolum in 1 ccm Wasser) bei 0°	bei 12,43°	$\frac{S}{P}$ bei 0°	bei 12,43°
1	1,797	1,086	1,737	1,086
5	8,65	5,15	1,730	1,030
10	16,03	9,65	1,603	0,965
15	21,95	13,63	1,463	0,909
20	26,65	17,11	1,332	0,855
25	30,55	20,31	1,222	0,812
30	33,74	23,35	1,124	0,775.

P. Volkmann (1) zieht aus einer Arbeit über *Cohäsion* von *Salzlösungen,* einer Fortsetzung Seiner früheren (2), folgende Schlüsse : 1) Die specifische Cohäsion einer Salzlösung nimmt im Allgemeinen mit zunehmendem Salzgehalt stetig ab; die wirkliche Cohäsion wächst dagegen demselben nahezu proportional. 2) Theilt man die Salze nach ihrer chemischen Constitution in Gruppen ein (gleichartige Salze von Alkalien, Erdalkalien u. s. w.), so kommt innerhalb einer bestimmten Gruppe den Salzen mit kleinerem *Aequivalentgewicht* ein höherer Werth der Cohäsion zu.

W. W. J. Nicol (3) bestimmte den *Ausdehnungscoëfficienten* der *Lösungen* von *schwefels. Natrium,* Er fand folgende Daten, ausgehend von der Annahme, daſs das Volum der Lösung bei 20° = 100 sei.

I. Procentgehalt der Lösung = 14,5 :

t°	20	25	30	32	34	36	40
Zunahme der Ausdehnung pro Grad		0,352	0,414	0,435	0,470	0,385	0,407.

II. Procentgehalt der Lösung = 7,2 :

t°	20	25	30	32	34	36	40
Zunahme der Ausdehnung pro Grad		0,316	0,357	0,387	0,402	0,377	0,490.

Hiernach erfährt also die Salzlösung bei 34 bis 36° auf einmal eine Abnahme des Ausdehnungscoëfficienten, woraus zu schlieſsen

(1) Ann. Phys. [2] 17, 353. — (2) JB. f. 1880, 80. — (3) Ber. 1882, 1931.

ist, dafs in der That (übereinstimmend mit der allgemeinen Annahme) bei dieser Temperatur ein anderes Salz, als das wasserhaltige, wahrscheinlich das wasserfreie, in Lösung vorhanden ist.

C. Scheibler und D. Sidersky (1) untersuchten die Löslichkeit des *Strontiumhydroxyds* in Wasser bei verschiedenen Temperaturen; Sie fanden :

Temperatur	Thl. SrO in 100 Thln. Lösung	Temperatur	Thl. SrO in 100 Thln. Lösung	Temperatur	Thl. SrO in 100 Thln. Lösung
0	0,35	44	1,69	69	4,20
11	0,47	48	1,91	75	5,29
18	0,52	50	2,13	79	6,24
20	0,69	57	2,80	81	6,91
21	0,70	59	2,94	85	9,08
24	0,77	65	3,74	88	10,74
40	1,48	67	4,03	90	11,95
41	1,54	68	4,16	101,2	19,34
43	1,66				

H. Precht und B. Wittgen (2) haben Ihre (3) Untersuchungen über die Löslichkeit von Gemischen der *Salze* der *Alkalien* und *alkalischen Erden* bei verschiedenen Temperaturen fortgesetzt.

Löslichkeit und Zersetzung eines Salzgemisches von *Kaliumsulfat* und *Chlornatrium* (4) :

Temperatur	Procentgehalt der gesättigten Lösung an:			Salzgehalt auf 100 Thle. Wasser		
	NaCl	K_2SO_4	KCl	NaCl	K_2SO_4	KCl
10°	23,1	5,6	2,2	33,43	8,10	3,18
20	23,3	6,1	2,1	34,01	8,90	3,06
30	23,5	6,5	2,0	34,56	9,56	2,95
40	23,7	7,0	1,9	35,16	10,38	2,81
50	23,9	7,4	1,9	35,77	11,07	2,84
60	24,1	7,9	1,8	36,40	11,93	2,72
70	24,0	8,4	2,1	36,64	12,82	3,20
80	23,5	8,0	3,3	36,04	12,26	5,06
90	23,1	8,0	4,5	35,86	12,42	6,98
100	22,7	8,0	5,6	35,63	12,56	8,79

(1) Chem. Centr. 1882, 33 (Ausz.). — (2) Ber. 1882, 1666. — (3) JB. f. 1881, 69, wo, wie im betreffenden Original, nicht Wittgen, sondern Wittjen gedruckt ist. — (4) Vgl. JB. f. 1872, 25 (Page und Keightley) und JB. f. 1873, 85 f. (Rüdorff).

Hiernach tritt also zwischen den Salzen eine geringe Zersetzung unter Entstehung von Chlorkalium ein, welches letztere bis 70° ziemlich constant bleibt, von da bis 100° ein wenig wächst.

Löslichkeit und Zersetzung von *Kaliummagnesiumsulfat* (1) :

Temperatur	Procentgehalt der gesättigten Lösung an :		Molekulares Verhältnifs von K_2SO_4 zu $MgSO_4$ in der Lösung	100 Thle. Wasser lösen :	
	K_2SO_4	$MgSO_4$		K_2SO_4	$MgSO_4$
10°	9,4	9,8	1 : 1,52	11,63	12,13
20	10,9	10,8	1 : 1,43	13,92	13,79
30	12,4	11,8	1 : 1,38	16,36	15,56
40	13,8	13,1	1 : 1,37	18,38	17,92
50	14,7	14,8	1 : 1,46	20,85	20,99
60	15,2	16,3	1 : 1,55	22,19	23,79
70	15,6	16,8	1 : 1,52	23,07	24,85
80	16,0	17,1	1 : 1,56	23,91	25,56
80	16,6	18,1	1 : 1,58	25,42	27,72
90	17,2	18,2	1 : 1,54	26,62	28,17

Die sonderbare, scheinbar anomale Löslichkeitsverschiedenheit bei der gleichen Temperatur (80°) läfst sich dadurch vielleicht erklären, dafs im ersteren Falle je 800 g krystallinisches Salz und Wasser, im letzteren auf 1000 g Salz 800 g Wasser angewendet wurden. Dabei zeigt indefs das molekulare Verhältnifs von K_2SO_4 zu $MgSO_4$ in Lösung nur eine unwesentliche Verschiedenheit.

(1) Vgl. Tobler, JB. f. 1855, 309 f.

Löslichkeit und Zersetzung eines Salzgemisches von *Kaliummagnesiumsulfat* und *Chlornatrium* :

Temperatur	Procentgehalt der gesättigten Lösung an :				100 Thle. Wasser lösen :			
	NaCl	K_2SO_4	$MgSO_4$	$MgCl_2$	NaCl	K_2SO_4	$MgSO_4$	$MgCl_2$
10°	20,85	7,25	5,07	—	31,19	10,84	7,58	—
15	20,85	7,60	5,40	—	31,51	11,48	8,16	—
20	20,75	8,00	5,70	—	31,65	12,20	8,69	—
25	20,67	8,50	6,05	—	31,91	13,12	9,33	—
30	20,05	9,00	6,52	0,10	31,16	13,99	10,13	0,15
35	19,40	9,60	7,01	0,18	30,42	15,04	10,98	0,28
40	19,10	10,20	7,50	0,25	30,34	16,20	11,91	0,39
45	19,00	10,80	8,00	0,30	30,69	17,44	12,92	0,48
50	18,80	11,82	8,35	0,40	31,07	19,49	13,77	0,65
55	18,65	12,89	8,64	0,45	31,41	21,71	14,55	0,75
60	19,05	12,70	7,90	0,58	31,87	21,25	13,21	0,97
65	19,64	12,32	6,90	0,71	32,50	20,38	11,41	1,17
70	19,32	12,60	6,40	1,05	31,86	20,78	10,55	1,73
75	16,68	13,45	5,40	3,20	27,22	21,95	8,81	5,22
80	15,50	14,30	4,70	4,20	25,28	23,32	7,66	6,85
85	15,22	15,09	4,60	4,50	25,11	24,90	7,59	7,42
90	15,00	14,49	4,90	4,80	24,66	23,82	8,05	7,89
95	14,70	13,90	5,30	5,10	24,09	22,78	8,68	8,36
100	14,42	13,49	5,62	5,35	23,59	22,07	9,19	8,75

Ein Theil des Natriums ist, was in der obigen Tabelle nicht zum Ausdruck kommt, als Sulfat vorhanden. Aufserdem ist zu bemerken, dafs bei 55 bis 65° plötzlich eine Zunahme der Lösung an Chlornatrium eintritt, was offenbar eine Folge der Zersetzung der Körper ist. Zwischen 70 und 80° erfolgt sodann eine Ausscheidung des Chlornatriums, während scheinbar nur Kaliumsulfat eine Löslichkeitszunahme erfährt, nicht das Magnesiumsulfat. Hiernach dürfte bei dieser Temperatur ein Theil des Kaliums als Chlorkalium vorhanden sein.

E. Leidie (1) giebt folgende *Löslichkeits*tabelle der *Rechts-* und *Links-Weinsäure* sowie der *Traubensäure*, wobei vor Allem zu merken ist, dafs erstere Körper sich in ihrer Löslichkeit von einander nicht unterscheiden :

(1) Compt. rend. 95, 87; Chem. Centr. 1882, 585 (Ausz.),

Temperaturen	100 Thle. Wasser lösen Thle. :		
	Rechts- oder Linksweinsäure	Traubensäure-anhydrid	Traubensäure-hydrat
0°	115,04	8,16	9,23
5	120,00	10,05	11,37
10	125,72	12,32	14,00
15	132,20	14,97	17,07
20	139,44	16,00	20,60
25	147,44	21,41	24,61
30	156,20	25,20	29,10
35	165,72	29,37	34,09
40	176,00	37,00	43,32
45	185,06	43,31	51,16
50	195,00	50,00	59,54
55	205,83	57,07	68,54
60	217,55	64,52	78,33
65	230,16	72,35	88,73
70	243,66	80,56	99,88
75	258,05	89,15	111,81
80	273,33	98,12	124,56
85	289,50	107,47	138,19
90	306,56	117,20	152,74
95	324,51	127,31	168,30
100	343,35	137,80	184,91

Hiernach wächst also die Löslichkeit der Rechts- und Linksweinsäure rapide mit der Temperatur und fast in gleicher Weise wie die der Traubensäure; so daſs von etwa 35° an namentlich eine erhebliche Steigerung derselben zu bemerken ist.

W. Alexeew (1) beobachtete das merkwürdige Resultat, daſs die schwerlösliche *Salicylsäure* beim Erhitzen im Rohr mit Wasser wenig über 100° sich in *allen Verhältnissen* löst. Gesättigte, zwischen 4,57 und 61,2 Proc. Säure enthaltende Lösungen scheiden bei einer bestimmten Temperatur keine Krystalle, sondern eine Flüssigkeit (Oeltropfen) ab, welche als eine Lösung von Wasser in *flüssiger Salicylsäure* betrachtet werden muſs. Folgende Tabelle zeigt das Verhalten der verschiedenen Lösungen näher :

(1) J. pr. Chem. [2] 25, 518; Bull. soc. chim. [2] 38, 145.

Procentgehalt des Gemisches an Salicylsäure	Temperatur, bei welcher die erste merkliche Trübung eintritt	Bemerkungen
73,01	—	Erstarrt plötzlich bei 68°
66,71	—	Erstarrt plötzlich bei 67°
61,20	76°	Bei diesen Temperaturen scheidet sich eine Flüssigkeit aus
60,00	79	
52,00	88	
48,80	88,2	
42,90	90,5	
38,65		
21,78		
21,20		
14,07	87	
13,78	87	
10,80	85,5	
8,66	83,5	
5,90	73	
4,57	63	
2,96	49	Es scheiden sich Krystalle von Salicylsäure aus.

Bei folgenden Temperaturen lösen sich folgende Procente Salicylsäure in Wasser : bei 12,5° 0,16 Proc., bei 66° 1,27 Proc., bei 81° 2,44 Proc., bei 100° 8,67 Proc. Rücksichtlich dieser und obiger Zahlen kommt Erzum Schlufs, dafs bei Temperaturen zwischen 63 und 90,5° Salicylsäure und Wasser drei Arten von Lösungen bilden : 1) Lösung von Wasser in Salicylsäure, 2) Lösung von Salicylsäure in Wasser, welche beim Erkalten flüssige Säure abscheidet, und 3) Lösung von Salicylsäure in Wasser, welche beim Erkalten Krystalle der Säure absetzt. Die Thatsache also, dafs Salicylsäure-Lösungen, die oberhalb 100° hergestellt sind, fast in jedem Verhältnifs Salicylsäure und Wasser enthalten können, berechtigt zur Annahme, dafs dieselben *flüssige Säure* enthalten.

K. Waitz (1) hat nach einer optischen Methode *Diffusionsversuche* angestellt, worauf hier, da dieselben reine physikalische Gesichtspunkte betreffen, nur kurz hingewiesen werden kann. Die Methode selbst bestand darin, dafs die Interferenzstreifen gemessen wurden, welche zwei *Gase* bei ihrer Durchdringung zeigen. Es gilt nämlich für ein Gemenge von Gasen, die

(1) Ann. Phys. [2] **17**, 201.

chemisch nicht aufeinander wirken, bei constantem Druck und constanter Temperatur der Satz

$$\frac{(n-1)\,g}{d} = \frac{(n_0-1)\,g_0}{d_0} + \frac{(n_1-1)\,g_1}{d_1} + \text{u. s. w.}$$

wenn n = dem Brechungsexponenten, g = dem Gewicht und d = der Dichte der Mischung ist. Bezeichnet ferner Z die Anzahl aller im Querschnitt befindlichen Gastheilchen, Z_1 und Z_0 die Zahl der Theilchen erster und zweiter Art und wird x statt Z_1 gesetzt, so gilt

$$\frac{x}{Z} = \frac{A_0 - A}{A_0},$$

in welcher A_0 gleich der Anzahl der Interferenzstreifen ist, die das Gesichtsfeld passiren, wenn das erste Gas allmählich durch das zweite ersetzt wird. Die Beobachtung geschah dann in der Weise, daſs die Zeiten notirt wurden, zu denen entsprechende Punkte der Interferenzerscheinung an dem Fadenkreuz des benutzten Fernrohrs vorübergingen, und zwar mit Hülfe eines Chronometers. Für die Diffusion von *Kohlensäure* gegen *Luft* stellte sich heraus, daſs der *Diffusionscoëfficient* nicht constant ist. Er nimmt im Gegentheil nach Beginn der Diffusion in einem bestimmten Querschnitt des Gefäſses mit der Zeit ab und erreicht bald einen für jeden Querschnitt constanten Grenzwerth. Die Aenderung dieser Grenzwerthe von einem Querschnitt zum anderen erfolgt proportional dem Abstande der Querschnitte von der freien Oberfläche des Diffusionsgefäſses.

A. v. Obermayer (1) setzte Seine (2) Versuche über *Gasdiffusion* fort und kam wie Waitz (oben) zu dem Resultat, daſs der *Diffusionscoëfficient* keine constante Gröſse sei. Ersterer untersuchte die Diffusion von *Luft-Kohlensäure*, *Wasserstoff-Kohlensäure* und *Sauerstoff-Kohlensäure* und zwar mittelst einer Methode, die zuerst von Stefan (3) angegeben wurde und im Wesentlichen darin besteht, daſs das betreffende Gas über eine oben offene Röhre streicht, in welcher das zur Diffusion be-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 86, 147, 748. — (2) JB. f. 1880, 64. — (3) JB. f. 1873, 19 f.

nutzte sich befindet. Die Menge des Gases, welche über den Diffusionscylinder getrieben wird, diefs ergab sich zunächst, ist wie die Richtung, in welcher das Strömen im Hahne stattfindet, ohne merkbaren Einflufs auf den Werth der Diffusionsconstanten. Es wurde dafür gesorgt, dafs der betreffende Gasstrom völlig rein und trocken (durch Schwefelsäure und Chlorcalcium) zur Anwendung kam, sowie für eine gute Barometer- sowie Thermometervorrichtung am Apparat. Für Luft-Kohlensäure fand sich (k_0 = Diffusionscoëfficient auf 0° reducirt) :

	Diffusionszeit	k_0 (Mittelwerthe)
	30 Minuten	0,046860
	1 Stunde	0,047941
	2 Stunden	0,048513
	$2^1/_2$ „	0,048907
	3 „	0,048436
für Kohlensäure-Wasserstoff :		
	40 Minuten . . .	0,18207
	20 „ . . .	0,18872
	40 „ . . .	0,19152
für Sauerstoff-Kohlensäure :		
	2 Stunden . . .	0,048723.

Die Kohlensäure wurde in diesen Versuchen mittelst Absorption durch Kalilauge bestimmt. Diese Resultate, nach welchen der Diffusionscoëfficient mit wachsender Zeit bis zu einem Grenzwerth zunimmt, stehen scheinbar im Widerspruch mit denjenigen von Waitz (oben), nach welchen er im Gegentheil mit der Zeit abnimmt. Doch hat Letzterer (1) darauf aufmerksam gemacht, dafs Seine Resultate für die einzelnen Schichten im Diffusionsgefäfs gelten, während die von v. Obermayer Mittelwerthe sind. Im Anfang des Versuchs haben die tiefer liegenden Gasschichten noch nicht oder nur kurze Zeit an der Diffusion theilgenommen; es wird deshalb zunächst der Einflufs der oberen Schichten mit den kleineren Diffusionscoëfficienten bei der Berechnung der Mittelwerthe überwiegen und diese werden mit der Zeit bis zu einem Grenzwerth wachsen. — In

(1) Ann. Phys. [2] 17, 351.

der That nimmt, wie v. Obermayer in einer folgenden Reihe von Versuchen zeigte, auch bei anderen Gasen der Diffusionscoëfficient mit der Zeit zu und zwar unabhängig von der Methode, da in diesen Versuchen die frühere (1) (Maxwell'sche) in Anwendung kam. Es wurde aufserdem nachgewiesen, dafs für Luft-Kohlensäure keine Entmischung der Luft eintrat, es also wahrscheinlich ist, dafs diefs auch beim folgenden Versuch nicht geschah. Dieser, mit *Luft-Sauerstoff*, lieferte :

Diffusionszeit	k_0
40 Minuten	0,063491
40 „	0,064963
40 „	0,065220
1 Stunde	0,062400
1 „	0,064320.

Für *Stickstoff-Sauerstoff* ergab sich :

Diffusionszeit	k_0	
10 Minuten	0,063616	(Mittelwerth).
75 „	0,064372	„
1 Stunde	0,064313	„

Für *Stickoxydul-Kohlensäure* :

15 Minuten	0,032702	(Mittelwerth).
$1^1/_2$ Stunde	0,032953	„
2 Stunden	0,033062	„

G. Hüfner (2) stellte *Diffusions*versuche an für *Gase* durch den *Hydrophan* von Czernowitza an. Der dazu dienende Apparat bestand im Allgemeinen aus einem Bunsen'schen Diffusiometer (3) mit einer kleinen Abänderung, welche die Gestalt der Hydrophanplatten hervorrief. Da zur Befestigung dieser absichtlich Kautschuk vermieden wurde, so mufsten die Versuche etwas umständlicher als sonst üblich angestellt werden, namentlich in Rücksicht auf den Einflufs des Drucks auf die Diffusionsgeschwindigkeit verschiedener Gase. Bezeichnet man im Folgenden den auf 0° reducirten Barometerstand mit P, die auf 0° reducirte Quecksilbersäule im Versuchsrohr p, die Beobachtungszeit (in Secunden) t und das während derselben (in

(1) Siehe die JB. f. 1880, 64 angeführte Abhandlung. — (2) Ann. Phys. [2] 16, 253. — (3) Siehe Dessen : „gasometrische Methoden“.

eine calibrirte Röhre) diffundirte Gasvolum V, so ist die Einströmungsgeschwindigkeit C (reducirt auf Zeit und Druck = 1):

$$C = \frac{(P - p)\,V}{t}.$$

Wasserstoff in *Wasserstoff*:

	I.	II.
Temperatur	23,1°	23,1°
P	0,7238	0,7238
p	0,0299	0,0448
t	532,0	400,8
V	35,0	40,0
C	0,04566	0,06776
$\frac{C}{P}$	1,527	1,511

Sauerstoff in *Sauerstoff*:

	I.	II.
Temperatur	21,5°	21,6°
P	0,7314	0,7314
p	0,0299	0,0448
t	1274,0	1026,0
V	20,0	25,0
C	0,01101	0,01673
$\frac{C}{P}$	0,368	0,373

Kohlensäure in *Kohlensäure*:

	I.	II.
Temperatur	21,4°	21,4°
P	0,7274	0,7274
p	0,0299	0,0448
t	678,0	879,0
V	10,0	20,0
C	0,01029	0,01558
$\frac{C}{P}$	0,344	0,346

Luft in *Luft*:

	I.	II.
Temperatur	21,0°	21,6°
P	0,7289	0,7289
p	0,0299	0,0448
t	1417,0	697,0
V	20,0	15,0
C	0,009866	0,01471
$\frac{C}{P}$	0,329	0,328.

Der zu diesen Versuchen verwendete Sauerstoff war aus chlors. Kalium bereitet und kam durch Schwefelsäure hindurch aus einem Gasometer, in welchem er über luftfreiem Wasser aufgefangen war. Der Wasserstoff war successive mittelst Permanganat, Kali und Wasser gereinigt und durch Schwefelsäure getrocknet, die Kohlensäure (aus Kalkspath) mittelst Natriumcarbonatlösung gereinigt und gleichfalls durch Schwefelsäure getrocknet. Die Luft wurde analog dem Sauerstoff behandelt. Die vorstehenden Resultate zeigen im Allgemeinen, daſs die *Geschwindigkeit* der Gasdiffusion durch den Hydrophan innerhalb gewisser Grenzen der (allerdings kleinen) *Druckdifferenz* proportional ist. Obschon ferner aus obigen Versuchen hervorzugehen scheint, daſs die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs durch Hydrophan etwas gröſser als die der Luft ist, so lehrte doch ein erneuerter Versuch bei

einer niederen Temperatur auch im Vergleich zu Stickstoff, dafs diesem vereinzelten Factum ein Gewicht nicht beizulegen sei, da in diesem Falle das Umgekehrte statt hatte :

Sauerstoff in *Sauerstoff* :		*Stickstoff* in *Stickstoff* :		*Luft* in *Luft* :	
Temperatur	8,7°	Temperatur	8,6°	Temperatur	8,7°
P	0,7279	P	0,7279	P	0,7277
p	0,0449	p	0,0449	p	0,0449
t	1518,0	t	1392,0	t	1387,0
V	35,0	V	35,0	V	35,0
C	0,01575	C	0,01718	C	0,01718.

Der Stickstoff war aus Luft mittelst glühenden Kupfers bereitet und kam im reinen luftfreien und trockenen Zustande wie die übrigen Gase zur Verwendung. — Bei der Diffusion verschiedenartiger Gase (Sauerstoff in Wasserstoff) ergaben sich Störungen, dadurch veranlafst, dafs sich das Verhältnifs der durch den Hydrophan ausgetauschten Gasvolumina im Verlaufe der Diffusion ändert, man also hierdurch zu bestimmten Resultaten nicht gelangen kann. Der Grund für diese Abnormitäten liegt in der *Absorptionsfähigkeit* des Hydrophans, welche für verschiedene Gasarten verschieden sich erwies. Diefs wurde mittelst eines besonderen Apparats constatirt. Bezeichnet man mit α den Absorptionscoëfficienten eines Gases, mit V das beobachtete Gasvolum vor der Absorption, mit V_{om} dasselbe auf 0° und 1 m Druck reducirte Volum, mit V'_{om} das reducirte Volum nach der Absorption, mit p den Druck, gleichfalls nach der Absorption, endlich mit v das Volum der Hydrophanplatten, so ist :

$$\alpha = \frac{V_{om} - V'_{om}}{pv}.$$

Hiernach ergab sich für die verschiedenen Gase :

Gasart	Temperatur	Absorptionscoëfficient α	Gasart	Temperatur	Absorptionscoëfficient α
Kohlensäure	4,5° 7,1° 7,3° 9,8° 10,3° 10,4° 13,1°	5,375 5,992 6,050 7,031 7,067 6,911 6,226	Wasserstoff	11,4° 11,8°	0,03898 0,05106
			Sauerstoff	10,2°	0,8292
			Luft	10,2	0,7988

Diese Tabelle zeigt auf's Deutlichste den gegenüber Wasserstoff, namentlich aber auch der anderen Gase, erheblich grofsen Absorptionscoëfficienten für *Kohlensäure*, wonach es also erklärlich wird, dafs Wasserstoff die gröfste Diffusionsgeschwindigkeit durch Hydrophan zeigt.

L. Boltzmann (1) schrieb einen Aufsatz rein theoretischen Inhalts über *Gasdiffusion*.

H. Gal (2) hat die bekannte Thatsache (3), wonach *Alkohol* beim Aufbewahren in einer thierischen Blase sich zu Zeiten concentrirt, näher untersucht. Für die Sommerzeit fand Er diese Beobachtung bestätigt. Beispielsweise erreichte ein 70 grädiger Alkohol vom 28. Juni bis zum 16. Juli 1881 eine Stärke von 94°; ein anderer von 50° fiel zunächst zur gleichen Zeit auf 43°, erreichte aber danach wieder eine Concentration von 52°. Im Winter hingegen (24. October bis 1. December 1881) fiel ein 68 grädiger auf 25°. Diefs scheinbar widersprechende Resultat erklärte sich indefs dadurch, dafs während der letzteren Periode die Luft mit Wasserdampf geschwängert war, und wurde diefs noch dadurch besonders deutlich, dafs in einer mit Wasserdampf geschwängerten Atmosphäre ein Alkohol sehr rasch an Stärke abnahm.

A. Colson (4) hat Seine (5) Untersuchungen über die *Diffusion* von *festen Körpern* ineinander fortgesetzt. Den Einflufs der Zeit betreffend, so stellte Er fest, dafs zwei eiserne Scheiben bei einer gegebenen Temperatur die gleiche Menge *Kohlenstoff* beim Erhitzen absorbiren; wonach also der Diffusionscoëfficient proportional der Zeit ist. Diefs gilt indefs für *Eisen* nur in Rücksicht auf seine Umwandlung in Stahl; bei der Bildung des Gufseisens verringert sich die Absorption des Kohlenstoffs. Bei Wiederholung des Experiments von Boussingault (6) über die Verkieselung des *Platins* zeigte es sich, dafs die Kohle, welche zum Versuch gedient hatte, reine Kiesel-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **86**, 63. — (2) Compt. rend. **95**, 844. — (3) Schon von Liebig angegeben. — (4) Compt. rend. **94**, 26. — (5) JB. f. 1881, 79. — (6) JB. f. 1876, 291.

säure beim Glühen hinterließ. Es ist hiernach die Kieselsäure direct und nicht Silicium, welches übertragen wird, da im letzteren Falle Carbosiliciumverbindungen sich würden gebildet haben. Durch längeres Erhitzen des im Ofenschwarz eingestampften Platins innerhalb eines irdenen Tiegels bildet sich die *Verbindung* $SiPt_2$; mischt man 60 Thle. Kieselerde mit 100 Thln. Ofenschwarz und erhitzt in dieser Mischung Platindraht, so erhält man die Verbindung Si_2Pt_3, welche wie es scheint kein Silicium mehr aufzunehmen vermag. Dieses *Platinsilicium* besitzt die Dichte 14,1; es schmilzt ungefähr bei der Temperatur des schmelzenden Glases. — In analoger Weise entsteht ein *Eisensilicium* von 6,6 spec. Gewicht, welches 15 Proc. Eisen enthält, und zwar schon unterhalb 1000°. — Im Anschluſs an die obige und die früheren (1) Mittheilungen von Colson, theilt J. Violle (2) eine Beobachtung mit, wonach *Kohle*, wie schon bekannt (3), in *Porcellan* zu diffundiren vermag. Dieselbe wurde gemacht gelegentlich einer Schmelzung von Palladium, bei welcher ein Porcellantiegel in einem Graphittiegel erhitzt wurde. Nach Beendigung des Processes zeigte sich der letztere in eine erdige Masse verwandelt, während der Porcellantiegel äuſserlich das Ansehen eines Kohlentiegels hatte. Die Kohle war wirklich ins Porcellan hineindiffundirt und um so tiefer, je länger der Proceſs währte. Dieſs geschieht bei einer Temperatur zwischen 1000 und 1500°. — Die Abhandlung von R. Sydney Marsden (4) über die Diffusion von Kohle in Porcellan und *Eisen* ist auch in einem anderen Journal (5) erschienen.

J. D. R. Scheffer (6) untersuchte die freie *Diffusion* folgender Körper eingehender : *Salzsäure, Chlorammonium, Oxalsäure, Essigsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, essigs. Natrium, Chloralhydrat, Mannit* und zwar auf Grundlage der von Fick (7) gegebenen Gleichungen, nach welchen

(1) JB. f. 1881, 79. — (2) Compt. rend. **94**, 28. — (3) JB. f. 1881, 78. — (4) Daselbst. — (5) Ann. chim. phys. [5] **26**, 286. — (6) Ber. 1882, 788; Rec. Trav. chim. **1**, 95 (Ausz.). — (7) JB. f. 1855, 7.

die Diffusionsconstante dS (die in der Einheit der Zeit durch die Einheit des Querschnitts fliefsende Menge Salz) ist :

$$dS = kq \frac{du}{dx} dt.$$

In dieser Gleichung bedeutet q die Ausdehnung der Oberfläche, du die Gröfse der Concentrationsdifferenz zwischen der Schicht x und der benachbarten dx (welche bei der Diffusionsconstante = 1 sein mufs), k eine Constante und t die Zeit. Nach den Umrechnungen von Simmler und Wild (1) läfst sich nun die Diffusionsconstante, unabhängig vom stationären Zustande bestimmen, wenn der Anfangszustand bekannt ist, und zwar ergiebt sich, dafs wenn der Diffusionscylinder zu $^2/_3$ mit Salzlösung gefüllt wird, also $h_1 = {}^1/_3$ h wird, ein Ausdruck kommt $\left(\frac{q_0 - q}{q_0}\right)$, welcher den Theil des gebrauchten Salzes darstellt, der nach der Diffusion zurückgeblieben ist; daher :

$$\frac{q_0 - q}{q_0} = \frac{6\sqrt{3}}{\pi^2} \left\{ e^{-\left(\frac{\pi}{2h}\right)^2 kT} - \frac{1}{25} e^{-\left(\frac{5\pi}{2h}\right)^2 kT} - \text{u. s. w.} \right\}.$$

In der im Original gegebenen Tabelle, welche hier nicht mitgetheilt werden kann, sind von Korteweg die Werthe des Ausdrucks $\frac{q_0 - q}{q}$ (sowie die sich daraus ergebenden $\frac{kT}{h^2}$) von 1,00 bis 0,38 berechnet und geschah im Uebrigen die Ausführung der Versuche derart, dafs das Volum eines Cylinders genau durch Hineinwägen mit Wasser bestimmt und aus $V = h\pi R^2$ sowie $S = \sqrt{h^2 + 4R^2}$ die Höhe h berechnet wurde. Die zu $^2/_3$ gefüllten Diffusionscylinder kamen sodann in grofse Cylindergefäfse, in welchen sie, ungefähr in einer Entfernung von 12 cm vom Oberrande, mittelst zweier Glasstäbe, welche an ihren Enden durch Pfropfen verbunden waren und mit diesen fest gegen die Glaswand drückten, vertikal gestellt wurden. Das Volum der gebrauchten Cylindergefäfse betrug ungefähr $3^1/_2$ Liter; die Salzlösung diffundirte danach in etwa die 40fache Wassermenge. Nach dem Aufstellen mehrerer

(1) JB. f. 1856, 14 u. f. 1857, 8.

dieser Art Cylinder in einem Kasten, welcher an der Innenseite mit einer dicken Schicht Heu oder Stroh bedeckt war und zwar in einem Keller, wo Temperaturschwankungen kaum eintraten, wurden erstere bis nahe an den Rand des Diffusionscylinders mit Wasser gefüllt und wurde nach zwei Stunden, also nach Eintreten von Temperaturconstanz, die Diffusionsflüssigkeit aufgefüllt. Diefs geschah vermittelst eines zu einer Spitze ausgezogenen Probirröhrchens, durch welches die Lösung auf ein Glasstäbchen tropfte, das vertikal in einem Korkscheibchen steckte, welches in dem Diffusionscylinder trieb. War dieser hierdurch gefüllt, so wurde mittelst einer Pipette dem äufseren Cylinder Wasser zugeführt, bis das Niveau desselben etwa $^1/_2$ cm über den Rand des inneren Cylinders reichte. Nach Beendigung des Versuchs wurden die in diesem zurückgebliebenen Säuren titrirt unter Anwendung von Phenolphtaleïn (1) als Indicator. — Bestimmte Vergleiche waren nach den unternommenen Versuchen nur anzustellen zwischen den Daten aus *Chlorammonium* und *Salzsäure* gegenüber denjenigen früherer Forscher. Es ergab sich dabei, dafs die Werthe von Schuhmeister (Chlorammonium) aus dem Jahre 1879 (2) und Graham (Salzsäure) (3) mit den von Scheffer gefundenen leidlich übereinstimmten unter der Annahme, dafs die Diffusionsgeschwindigkeit mit der Temperatur, zwischen 5 und 15,5°, nach der Formel $k_t = k_0 (1 + \alpha t)$ zunehme (4).

J. E. Enklaar (5) untersuchte eine grofse Anzahl anorganischer *Chloride* auf ihre *Diffusions*fähigkeit, entweder für sich oder gemischt mit anderen *Salzen*. Der dazu dienende sorgfältig construirte Apparat war von den gewöhnlichen dieser Art namentlich dadurch unterschieden, dafs er gestattete — mit Hülfe von gleichmäfsig erwärmtem Wasser, innerhalb welchem das Diffusionsgefäfs in einem hohen Behälter stand und welches selbst in einem eisernen Behälter sich befand, der einen Tem-

(1) JB. f. 1880, 674. — (2) In den JB. nicht übergegangen. — (3) JB. f. 1850, 15; f. 1851, 7; f. 1861, 62. — (4) Vgl. JB. f. 1879, 80. — (5) Arch. néerland. 17, 282.

peraturregulator und zwei Thermometer enthielt — eine sorgfältige Beobachtung auszuführen. Das Diffusionsgefäfs war unten mit sorgfältig gereinigter Kaninchen- oder Hasenblase verschlossen, da es sich herausstellte, dafs diese Membranen vor allen anderen (Pergamentpapier) ihrer Durchdringlichkeit und Dünne wegen den Vorzug verdienten. Das Becherglas, in welches das mit der Blase verschlossene Gefäfs (in Form einer vom Boden abgesprengten Flasche) eingesetzt war, enthielt 100 ccm Wasser, die Flasche 50 ccm Salzlösung. Die Oberfläche der letzteren und des Wassers wurde während der Diffusion stets in gleicher Höhe erhalten, nach Verlauf von sechs Stunden die Salzlösung mit einem Heber abgezogen, die äufserlich anhängende von der Blase ins Becherglas gespült, letztere von innen gereinigt und endlich 24 Stunden hindurch mit der Flasche in Wasser gelegt. Dieses wurde mit dem Inhalt des Becherglases vereinigt und mit Silberlösung titrirt. Es zeigte sich zunächst, dafs die Beschaffenheit der Membran selbst die Diffusion erheblich beeinflufste; war dieselbe vorher ausgetrocknet, so diffundirte anfangs weniger als später, wenn sie durchnäfst war. Daher liefs auch eine Blase, welche schon längere Zeit hindurch zur *Osmose* gedient hatte, mehr Flüssigkeit durch als eine, die nur kurze Zeit in Gebrauch war. Auch ist es nicht gleichgültig, von welchem Alter oder welcher Gattung die Thiere sind, woher die Membran stammt. Wenn aber völlige Gleichheit der Versuchsbedingungen vorhanden ist, gilt die von Beilstein (1) nur als angenähert ausgesprochene Gesetzmäfsigkeit ohne Ausnahme, dafs nämlich die Quantitäten *Salze*, welche in gleichen Zeiten und unter gleichen Umständen durch die *gleiche Membran* diffundiren, *proportional* sind der *Concentration* der betreffenden Salzlösungen. Was ferner den Einflufs der Gegenwart eines anderen Salzes auf die Diffusion eines bestimmten betraf, so lehrten die Versuche mit 22 gemischten Chloriden, dafs jedes Salz unabhängig von der Gegenwart eines anderen seine specifische Diffusibilität bewahrt. Nur dann,

(1) JB. f. 1856, 13.

wenn molekulare Einflüsse (Bildung von *Doppelsalzen*) sich geltend machen, scheinen Ausnahmen stattzufinden. Diefs war wenigstens der Fall bei den gemischten *Chloriden* von *Magnesium* und *Kalium* (Bildung von $MgCl_2 . KCl$ und $MgCl_2 . 2 KCl$) und findet wahrscheinlich auch noch bei mehreren anderen Salzen statt, so dafs man also in der *Osmose* ein Mittel haben würde zur Erkennung der Bildung von *Doppelsalzen* (1). — Bei der Untersuchung gemischter Salze (Chloride und Nitrate) stellte sich heraus, dafs die Diffusionserscheinungen auch Aufschlufs geben können über die *Zersetzung* von Salzlösungen, wenn dabei weder Niederschlag noch Krystallisation eintritt. Verändern die einzelnen darin enthaltenen Salze ihre Diffusionsgeschwindigkeit im bestimmten Grade, so kann man auf Umsetzung schliefsen. Beispielsweise war diefs der Fall für *Chlornatrium* beziehungsweise *Chlorcalcium* gegenüber *salpeters. Kalium*, welche Körper sich offenbar zu Chlorkalium und Nitraten von Natrium resp. Calcium umsetzen, da ihre Diffusionsgeschwindigkeit sich in diesem Sinne änderte. Bei *Chlormagnesium* zeigte es sich besonders deutlich, dafs es mit salpeters. Kalium nur zum Theil sich zersetzte, sofern beide Salze zu molekularen Mengen in Anwendung kamen; wurde aber ein Ueberschufs an Kaliumnitrat verwendet, so trat eine völlige Umsetzung zu Chlorkalium und salpeters. Magnesium ein. Diese Thatsachen sprechen dafür, dafs man weder nach Berthollet annehmen kann, es seien beim Zusammenbringen zweier Salzlösungen, falls sich nichts ausscheidet, vier Salze in Lösung, noch auch dafs eine Umsetzung in dem Sinne statthat als wie die Ausscheidung der Salze beim Verdampfen der Lösung aussagt. — Beim Vergleich der Diffusionsgeschwindigkeit mit dem *Molekulargewicht* stellte sich für die *Chloride* der *Alkalien*, des *Ammoniums*, des *Magnesiums* und der *alkalischen Erden* heraus, dafs sie dem Molekulargewicht umgekehrt proportional (2) sei. — Endlich wurde der Einflufs der *Chlorwasserstoffsäure* auf

(1) Vgl. dagegen van Bemmelen, JB. f. 1879, 84. — (2) Vgl. Sachsse, JB. f. 1874, 36 f.

Chlornatrium untersucht. Es ergab sich, dafs die Diffusibilität der Gemische geringer war als das Plus derjenigen des Salzes zu der der Säure. Der Einflufs der letzteren wechselt nur wenig mit der Menge; es genügt eine sehr kleine Menge, um denselben klarzustellen. Das Quantum der Säure ferner, was diffundirt, ist proportional dem anfangs vorhandenen. Diefs Resultat steht also im Widerspruch mit dem für die gemischten Salze, welche ein jedes für sich, unabhängig von der Gegenwart des anderen, gleichmäfsig diffundirt, wie oben gezeigt wurde.

R. C. Woodcock (1) fand, dafs eine *Gelatine*schicht im Stande ist, bestimmte Stoffe (Krystalloïde?) aus Lösungen zurückzuhalten, also zur *Dialyse* benutzt werden kann. Versuche mit *Strychnin* (0,5 g), welche zu einer reichlich mit stärkehaltigen Stoffen (Reis und Macaroni) versehenen Suppe gegeben wurden, thaten dar, dafs in 5 g der auf 10000 g verdünnten Masse nach dem Hinzufügen von Salzsäure, Erhitzen und Filtriren, mittelst Gelatine noch das Gift nachzuweisen war. Diefs geschah in der Art, dafs ein Würfel der Gelatine von etwa $1^1/_2$ Zoll aus einer 6 procentigen Lösung derselben (in heifsem Wasser) nach dem Erkalten geschnitten und durch diese Masse die oben erwähnten 5 g (entsprechend 0,00025 g Strychnin), mit Wasser zu 2500 g Flüssigkeit verdünnt, hindurchgegeben wurden; welche Operation 60 Stunden in Anspruch nahm. Danach hat sich das Strychnin völlig im Gelatinewürfel abgesetzt, aus welchem es auf die Weise ausgezogen werden kann, dafs man ihn nach dem tüchtigen Abwaschen mit Wasser im Wasserbade erhitzt, bis die Gelatine sich auszuscheiden beginnt, nach dem Erkalten mit Alkohol und Aether verrührt, die Lösung verdunstet, den Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure auf 140° F. während 8 Stunden erhitzt, danach etwas Wasser hinzugefügt, von wenig kohliger Masse abfiltrirt, das Filtrat mit Ammoniak alkalisch macht, mit Chloroform ausschüttelt und die Chloroformlösung verdunstet. Mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat wird es nachgewiesen.

(1) Chem. News **45**, 79.

Thermochemische Untersuchungen.

H. Haga (1) hat aus gemessenen thermometrischen Schwankungen bei der Spannung und Abspannung von Metallfäden aus Stahl und aus Neusilber das *mechanische Wärmeäquivalent* zu 437,8 mkg und zu 428,1 mkg berechnet. Er schliefst hiernach, dafs die mechanische Wärmetheorie vollkommen Rechenschaft gebe über die Temperaturänderungen durch Spannung und Abspannung von Metallfäden.

J. M. Crafts (2) giebt in einer Mittheilung über die Genauigkeit der Messungen mit dem *Quecksilberthermometer* folgende Rathschläge. Die Thermometer für unsere gewöhnlichen Laboratoriumsexperimente sollen vor der Theilung und Calibrirung während einer Woche bis zehn Tagen in siedendem Quecksilber erhitzt werden; dies sei das einzige Mittel um Instrumente zu erhalten, welche den Betrag eines Grades während der Theilung bewahren, wogegen die Irrthümer bei Thermometern, welche dieser Behandlung nicht unterlegen haben, sich bis zu 4⁰ bei einer Länge von 100⁰ erstrecken können. Ist das Thermometer für niedrige Temperaturen bestimmt, so reicht es aus dasselbe auf die höchste Versuchstemperatur während einer zur Dauer der Versuche verhältnifsmäfsig sehr langen Zeit zu erwärmen. Soll z. B. ein Thermometer zu langdauernden Beobachtungen in der Nähe von 100⁰ dienen, so mufs man es drei oder vier Wochen lang auf 100⁰ der ganzen Länge nach vor der Theilung und Calibrirung erhitzen. Man soll das Glas nicht der ätzenden Wirkung des siedenden Wassers aussetzen. Leicht construirbare Metallapparate gestatten die Ausführung der Operationen ohne Entweichen und ohne Berührung der Dämpfe des Wassers wie des Quecksilbers. In einer früheren Mittheilung hatte Crafts (3) insbesondere die *Depression des Nullpunkts* bei Quecksilberthermometern behandelt für in Paris fabricirte

(1) Arch. néerland. **17**, 261 bis 288. — (2) Compt. rend. **95**, 910; vgl. Dessen frühere diefs bezügliche Untersuchungen im JB. f. 1880, 87. — (3) Compt. rend. **94**, 1298.

Thermometer, die mit der Erhitzungstemperatur stark zunimmt, für eine solche von 40° ungefähr 0,02° und für eine solche von 355° ungefähr 2° betrug.

J. M. Crafts (1) hat *Quecksilberthermometer* mit dem *Wasserstoffthermometer* verglichen. Das Sieden des Wassers unter Drucken zwischen 354 und 3581 mm giebt ein tadelloses Mittel, die Temperaturen zwischen 80 und 150° zu fixiren. Ferner wurden für gereinigtes Naphtalin und Benzophenon die Dampfspannungen zwischen 140 und 350° mittels des Wasserstoffthermometers bestimmt. Sonach weifs man, bei welchem Druck man die eine oder die andere dieser Substanzen sieden lassen mufs, um beliebig lange einen Apparat bei einer gewünschten Temperatur zu erhalten. Dieserart hat Crafts mit dem Wasserstoffthermometer 7 Thermometer von Baudin und 7 von Alvergniat, alle aus Krystallglas mit ungefähr 18 Proc. Bleioxyd, und auch 1 Thermometer aus Natronglas von Müller in Bome verglichen. Für diese 15 Thermometer giebt die folgende Zusammenstellung die mittlere Correction, welche ihren Angaben zuzufügen ist, um die wahre durch ein Gasthermometer gemessene Temperatur zu erhalten:

110°	120°	130°	140°	150°	160°	170°	180°	190°
+0,02	+0,05	+0,09	+0,15	+0,20	+0,26	+0,32	+0,37	+0,35
200°	210°	220°	230°	240°	250°	260°	270°	280°
+0,30	+0,25	+0,20	+0,15	+0,10	—0,05	—0,20	—0,38	—0,52
		290°	300°	310°	320°	330°		
		—0,80	—1,08	—1,45	—1,80	—2,40.		

Uebrigens hat jedes Thermometer seinen eigenen Gang. Die gröfste Abweichung betrug bei den Versuchen von Crafts 0,3° bei 200°; 0,5° bei 300° und 0,8° bei 330°. Diese Zahlen stellen die äufsersten Grenzen der Fehler dar, welche man zu begehen riskirt bei der Anwendung obiger Correctionstafel. *Das deutsche Natronglasthermometer* nähert sich mehr dem Mittel als manches der anderen von Krystallglas aus Paris. Doch ist es

(1) Compt. rend. **95**, 836.

wahrscheinlich, dafs die mittlere Curve aus einer gewissen Zahl dieser Thermometer etwas niedrigere Correctionen ergeben würde als die obigen. Ein solches Thermometer könnte sich selbst genügend vom Luftthermometer entfernen, um bei 218° einen Grad zu niedrig zu zeigen, wie denn Geifsler den Siedepunkt des von Ihm schon zur Bestimmung der festen Punkte in der Thermometrie angewandten Naphtalins um einen Grad zu niedrig gefunden hat.

Nach M. Thiesen (1) ergaben Vergleichungen von *Quecksilberthermometern*, dafs in der That, selbst bei verschiedener Behandlung der Thermometer ihre Angaben bis zur Grenze der Beobachtungsfehler vergleichbar bleiben, wenn der Gradwerth aus dem Abstande des Siedepunkts von dem unmittelbar darauf bestimmten maximal deprimirten Eispunkte abgeleitet, und das unmittelbar nach den Messungen beobachtete Minimum des Eispunktes als Correction in Rechnung gebracht wird. Bei diesem Anlafs hat Thiesen eine allgemeine Theorie der Thermometer entwickelt.

L. Grunmach (2) berichtet über die Ergebnisse Seiner in Gemeinschaft mit Pernet ausgeführten Vergleichungen von *Quecksilberthermometern* mit dem *Luftthermometer*.

Nach H. F. Wiebe (3) war bei drei *Thermometern*, die keinen Temperaturen über 100° ausgesetzt worden waren, der Fundamentalabstand im Laufe einiger Jahre innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler derselbe geblieben, obgleich sowohl der Siedepunkt als auch der unmittelbar darauf bestimmte Eispunkt gestiegen waren. Ebenso blieb in anderen Fällen auch bei andauerndem Erwärmen auf 100° verbunden mit langsamer Abkühlung der Fundamentalabstand ungeändert. Durch hohe Temperaturen von 150 bis 360° fand Derselbe wie Crafts (4) eine Vergröfserung des Fundamentalabstandes.

Auch F. D. Brown (5) macht Bemerkungen zur *Thermometrie*. Er beschreibt eine vereinfachte Darstellung von Ther-

(1) Ann. Phys. Beibl. **6**, 348 bis 350. — (2) Ann. Phys. Beibl. **6**, 350 bis 352. — (3) Ann. Phys. Beibl. **6**, 352. — (4) JB. f. 1880, 87. — (5) Phil. Mag. [5] **14**, 57 bis 69.

mometern, welche sich nachher als übereinstimmend erwiesen, bespricht ferner die Bestimmung des Nullpunkts, dessen Verschiebungen und die Einsetzung der Feststellung des Siedepunkts für diejenige des Nullpunkts, und erläutert schliefslich die Correction für den Fall, dafs nur ein Theil des Quecksilberfadens der zu bestimmenden Temperatur ausgesetzt ist.

S. W. Holman (1) erläutert ein einfaches Verfahren zur Calibrirung von *Thermometern*.

O. Pettersson (2) beschreibt ein durch eine Zeichnung veranschaulichtes *Luftthermometer*, welches von F. Müller ausgeführt wurde. Dasselbe hat einen Umfang von 250 bis 300° und erlaubt die Temperatur auf 0,01° genau festzustellen.

A. Michelson (3) beschreibt ein neues sehr empfindliches *Thermometer*, welches auf der Verbindung einer dünnen Scheibe von hartem Kautschuk mit einer gleich grofsen dünnen Kupferscheibe beruht. Die bei Temperaturänderungen eintretende Krümmung wird durch besondere Vorrichtungen genau gemessen.

Neesen (4) hat den *Thermostaten* von Arsonval (5) modificirt.

A. Walter (6) giebt eine mathematische Entwicklung molekularkinetischer Gesetze der *Verdampfungswärme* und der *specifischen Wärme* der Körper in verschiedenen Aggregatformen.

W. Louguinine (7) beschreibt einen neuen Apparat zur *Bestimmung der specifischen Wärme*. Der grofse Regnault'sche Apparat hat den Mifsstand, dafs die Erwärmung des Körpers sehr lang dauert und das Einfallen des Körbchens mit der Substanz nicht selbstthätig ist, sondern von der Geschicklichkeit des Experimentators abhängt, deshalb nicht stets in gleicher Zeit erfolgt, wodurch eine Verschiedenheit der Anfangstemperaturen bedingt wird, mit welchen die Körper in das Calori-

(1) Sill. Am. J. [3] **23**, 278 bis 283. — (2) J. pr. Chem. [2] **25**, 103 bis 114. — (3) Ann. Phys. Beibl. **6**, 581, aus J. de Phys. [2] **1**, 183 bis 186; Sill. Am. J. [3] **24**, 92. — (4) Ann. Phys. Beibl. **6**, 762. — (5) JB. f. 1877, 92; f. 1881, 1075. — (6) Ann. Phys. [2] **16**, 500 bis 528. — (7) Ann. chim. phys. [5] **27**, 398 bis 408.

meter gelangen. Louguinine ist deshalb von dem Heizbad von Neumann ausgegangen und hat dasselbe nach einigen Prüfungen und Abänderungen in eine befriedigende Form gebracht. Derselbe beschreibt ausführlich den durch Zeichnungen veranschaulichten Apparat und theilt einige Bestimmungen mit, deren Einzelwerthe nur sehr wenig von einander abweichen :

Louguinine		Regnault	
0,05741		0,05739	
0,05692	Mittel 0,05722	0,05691	
0,05734		0,05685	Mittel 0,05701.
		0,05679	
		0,05712	

Die gröfsere Uebereinstimmung Seiner Einzelwerthe schreibt Louguinine dem selbstthätigen Einfallen des auf 100° erwärmten Körpers zu, welches immer während der nämlichen Zeit erfolgt. Die specifische Wärme des *Aluminiums* (99,01 Al und 0,96 Fe) wurde im Mittel zu 0,218107 gefunden; diejenige von *Aluminiumbronze* (11,31 Al, der Rest Cu) zu 0,10432; diejenige des schlechten Wärmeleiters *Ebonit* aus einer Petersburger Manufactur zu 0,40007 und 0,39708, im Mittel zu 0,39858; diejenige des *Zinns*, aus welchem die Hohlkugel der Vorrichtung bestand, zu 0,09371 und 0,09377, im Mittel zu 0,09374; diejenige des geschmolzenen *Chlorblei's* $PbCl_2$, welches diese Hohlkugel in Körnern erfüllte, in einmaliger Bestimmung zu 0,06512. Louguinine gedenkt mit Seinem Apparat auch Beobachtungen bei über 100° hinausgehenden Temperaturen anzustellen unter Anwendung von Anilindampf und Toluidindampf.

J. Violle (1) beschreibt ein *Abkühlungs-Calorimeter*. Dasselbe besteht aus einer kleinen Flasche von dünnem Glas mit zwei Umhüllungen, deren Zwischenraum luftleer gemacht ist. Durch den Flaschenhals geht neben dem Thermometer ein Rührer, um durch die ganze Masse eine gleichmäfsige Temperatur zu erhalten. Der Apparat kann so leicht zur Messung des Verhältnisses der *specifischen Wärmen* zweier Körper durch

(1) Compt. rend. 94, 1510.

die Abkühlungsgeschwindigkeit von der nämlichen Temperatur benutzt werden. Derselbe kann aber auch vermöge seiner langsamen Abkühlung zur directen Messung der specifischen Wärme der Körper angewandt werden, wenn man ein für alle Mal die von der Flasche während einer Minute bei jeder Temperatur an ein Calorimeter abgegebene Wärmemenge bestimmt hat. Die controllirende Messung der specifischen Wärme des Quecksilbers befriedigte sehr.

Thoutet und Lagarde (1) bestimmen die *specifische Wärme kleiner Mengen von Substanz* (von 0,1 bis 0,5 g), indem Sie dieselbe und eine zum Vergleich dienende Substanz in verschiedene, eine Flüssigkeit (Wasser oder Terpentinöl) enthaltende Näpfchen einbringen und die Temperaturunterschiede vermittels des thermoëlektrischen Stroms durch ein Galvanometer messen. Die Controlbestimmungen mit einigen Mineralien, deren specifische Wärme von Regnault gegeben worden ist, fielen befriedigend aus.

A. Wafsmuth (2) gibt eine theoretische Untersuchung der *specifischen Wärme des stark magnetisirten Eisens* und des mechanischen Aequivalents einer Verminderung des Magnetismus durch die Wärme.

J. C. Hoadley (3) theilt mit, dafs Holman aus der Zusammenfassung der Bestimmungen der *specifischen Wärme des Platins* von Violle, Pouillet, Byström und Weinhold für die mittlere specifische Wärme k_t die Formel berechnet hat:

$$k_t = 0{,}03208 + 0{,}00000544\ t + 0{,}0_{10}16\ t^2;$$

ferner für *Eisen* nach Versuchen von Weinhold, Bède, Byström:

$$k_t = 0{,}10687 + 0{,}0000547\ t + 0{,}0_7428\ t^2.$$

M. Bellati und R. Romanese (4) haben die *specifische Wärme* und *Umwandlungswärme* des *Silberjodids*, mehrerer

(1) Compt. rend. **94**, 1512. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **85**, 997 bis 1008. — (3) Ann. Phys. Beibl. **6**, 864. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **34**, 104.

Doppelsalze des Silberjodids mit Kupferjodür und des Silberjodids mit Bleijodid untersucht, von Substanzen, welche schon von G. F. Rodwell (1) auf ihre Wärmeausdehnung geprüft worden sind. Er giebt in einer Tabelle mit ϑ und ϑ_1 die Temperaturen des Beginns und der Vollendung der Structuränderung nach Rodwell's Ergebnissen, ferner mit c die mittlere specifische Wärme zwischen t und T unterhalb ϑ, c_1 diejenige oberhalb ϑ_1, und λ die von der Gewichtseinheit in Folge der Structuränderung absorbirte Wärme.

D. Mazzoto (2) hat die zum *Erwärmen* und *Schmelzen* von leichtflüssigen *Legirungen* nöthigen *Wärmemengen* bestimmt, nämlich der Legirungen von :

Darcet : $Bi_2Sn_2Pb_2$ . . . 49,21 Bi; 18,44 Sn; 32,85 Pb;
Rose : Bi_2Sn_2Pb . . . 48,66 Bi; 27,34 Sn; 24,00 Pb;
Lipowitz : $Bi_8Sn_4Pb_4Cd_3$ . . . 50,66 Bi; 14,24 Sn; 24,97 Pb; 10,13 Cd;
Wood : $Bi_4Sn_2Pb_2Cd$ . . . 52,43 Bi; 14,73 Sn; 25,85 Pb; 6,99 Cd.

In der folgenden Zusammenstellung der gefundenen Werthe bedeutet C die Summe der Schmelzwärme und der nach der Erstarrung von der molekularen Umänderung herrührenden Wärme für je 1 kg; die letzte Zeile giebt die berechnete mittlere Schmelzwärme der Componenten.

		Darcet	Rose	Lipowitz	Wood
Gewicht		319,00 g	330,49 g	317,34 g	331,54 g
Schmelzpunkt		99,2°	98,8°	75,5°	75,5°
Erstarrungspunkt		95°	95,5°	66,8°	67,0°
Spec. Wärme im festen Zustand		0,0372	0,0375	0,0354	0,0352
Spec. Wärme im flüssigen Zustand		0,0399	0,0422	0,0426	0,0426
Mittelwerth von C	Erwärmen	8,778	9,092	10,042	9,429
	Erkalten	8,849	9,350	10,460	9,843
	Mittel	8,813	9,222	10,251	9,636
Wärmemenge der	molekular. Umwandlung	3,047	2,374	1,856	1,857
	Schmelzung	5,766	6,848	8,395	7,779
Berechnete Schmelzwärme		10,585	11,336	11,157	11,068.

S. Pagliani (3) hat die Kopp'sche Methode zur *Bestimmung der specifischen Wärme* dahin abgeändert, daſs der auf

(1) JB. f. 1881, 46. — (2) Ann. Phys. Beibl. 6, 858 bis 860 — (3) Ann. Phys. Beibl. 6, 369.

eine bestimmte Temperatur zu erwärmende, in einem Glasröhrchen befindliche Körper in ein unten verschlossenes Messingrohr gebracht wird, in welchem die constanten Temperaturen durch Dämpfe von Wasser, Alkohol, Aether, Benzin, Aceton u. s. f. erzeugt werden. Flüssigkeiten werden in Gefäfse von Glas eingeschmolzen, dessen für diesen Fall zu berücksichtigende specifische Wärme zu 0,198 gefunden wurde. Die folgende Tabelle enthält die Mittelwerthe der gefundenen specifischen Wärmen C von Natronsalzen, für deren Lösungen Pagliani (1) schon früher Bestimmungen gemacht hatte :

Salz	Temperaturintervall	C
$CHNaO_2$	21 bis 57°	0,312
$C_2H_3NaO_2$	14 „ 59	0,350
$C_3H_5NaO_2$	20 „ 57	0,369
$C_4H_7NaO_2$	21 „ 58	0,348
$C_5H_9NaO_2$	20 „ 58	0,638

J. Beckenkamp (2) hat die *thermische Ausdehnung des Gypses* untersucht. Wegen der relativen Gröfse des wahrscheinlichen Fehlers und der etwas grofsen Abweichung Seiner Ergebnisse von dem Fizeau'schen (3) Resultat beabsichtigt Derselbe aber eine Wiederholung der Untersuchung.

P. de Heen (4) reklamirt für sich die Priorität der Entdeckung von Wiebe (5) bezüglich der Beziehung zwischen *Dehnbarkeit* und *Schmelzbarkeit* beziehungsweise Wärmecapacität, auf welche Beziehung Er bereits im Jahre 1876 (6) aufmerksam gemacht habe.

G. Lunge (7) hat die *Gefrierpunkte von Schwefelsäuren* verschiedener Concentration bestimmt. Die Volumgewichte wurden mittels einer Mohr-Westphal'schen Waage ermittelt und für 15° corrigirt. Die Beaumé-Grade wurden nach dem rationellen Aräometer $\left(d = \frac{144,3}{144,3-n}\right)$ daraus berechnet :

(1) Dieser JB. S. 106. — (2) Zeitschr. Kryst. 6, 450 bis 455. — (3) JB. f. 1868, 54. — (4) Belg. Acad. Bull. [3] 4, 38. — (5) JB. f. 1880, 96. — (6) Belg. Acad. Bull. [2] 41; in den JB. nicht übergegangen. — (7) Ber. 1881, 2649.

Gefrierpunkte von Schwefelsäuren:

Spec. Gewicht bei 15°	Beaumé-Grad	Gefrierpunkt	Schmelzpunkt
1,671	58	flüssig bei — 20°	—
1,691	59	"	—
1,712	60,05	"	—
1,727	60,75	— 7,5°	— 7,5°
1,732	61,0	— 8,5	— 8,5
1,749	61,8	— 0,2	+ 4,5
1,767	62,65	+ 1,6	+ 6,5
1,790	63,75	+ 4,5	+ 8,0
1,807	64,45	— 9,0	— 6,0
1,822	65,15	flüssig bei — 20°	—
1,842	66	"	—

F. M. Raoult (1) kommt durch Beobachtung des Gefrierpunkts wässeriger Lösungen von zahlreichen organischen Substanzen zu dem Schlufs, dafs eine gleiche Anzahl von Molekülen der verschiedenen organischen Substanzen, wenn dieselbe in der gleichen Menge Wasser gelöst wird, nahezu die gleiche Gefrierpunktserniedrigung bewirkt. Derselbe (2) macht eine entsprechende Beobachtung auch bei den Lösungen neutraler organischer Substanzen — wie der Acetone, Aldehyde, Aether, Kohlenwasserstoffe und Derivate dieser — in Benzol. Demgemäfs spricht Er den allgemeineren Satz aus : In vielen Fällen hängt die *Gefrierpunktserniedrigung eines Lösungsmittels* nur von dem Verhältnifs der Anzahl der Moleküle des gelösten Körpers und des Lösungsmittels ab; er ist unabhängig von der Natur, der Zahl und Anordnung der die gelösten Moleküle zusammensetzenden Atome.

H. Courtonne (3) hat den *Erstarrungspunkt* verschiedener *Mischungen* von *Naphtalin* und *Stearinsäure* bestimmt. Die vier letzten Mischungen haben keinen festen Erstarrungspunkt; die Streifen, welche sich in der wieder geschmolzenen Mischung bilden, deuten auf eine Scheidung während des Erkaltens :

(1) Compt. rend. **94**, 1517. — (2) Compt. rend. **95**, 187. — (3) Compt. rend. **95**, 922.

Stearinsäure	Naphtalin	Erstarrungspunkt
100,00	0,00	56,0°
"	7,50	53,5
"	15,00	51,5
"	22,50	50,0
"	40,00	47,0
"	45,00	47,5
"	50,00	47,6
"	79,00	55,6
"	90,00	58,5
"	135,00	66,0
"	270,00	73,0
0,00	100,00	79,0

C. F. Crofs und E. J. Bevan (1) beschreiben eine neue Vorrichtung für *Schmelzpunktsbestimmungen*.

E. J. Mills (2) hat die *Schmelzpunkte* von *Benzolderivaten* bestimmt. Die zu untersuchenden Substanzen wurden durch Krystallisation aus verschiedenen nach einander angewandten Lösungsmitteln gereinigt. Nach jeder Krystallisation wurden die Krystalle in allen Fällen einem starken Druck zwischen sorgfältig gereinigten Umschlägen von Leinen oder gelegentlich auch Seide ausgesetzt. Die geprefsten Krystalle wurden dann in ein feines Pulver verwandelt und elf Tage lang über Schwefelsäure im Dunklen getrocknet. Niemals wurden Bestimmungen mit vorher schon geschmolzenen Substanzen ausgeführt, weil es vorkommt, dafs eine zweite Schmelzung bei einer merklich verschiedenen Temperatur statt hat. Der wahrscheinliche Irrthum der mittleren Beobachtungswerthe soll nur zwischen 0,001 und 0,006° schwanken.

Substanz	Mittlerer Beobachtungswerth	Luftthermometer
Toluidin	42,765°	42,890
Nitrophenol (das flüchtigere) . .	44,270	44,392
Nitrotoluol	51,305	51,407
Dichlorbenzol	52,728	52,821
Nitronaphtalin	56,175	56,261

(1) Chem. Soc. J. **41**, 111. — (2) Phil. Mag. [5] **14**, 1 bis 29; Lond. R. Soc. Proc. **33**, 203.

Substanz	Mittlerer Beobachtungswerth	Luftthermometer
Dinitrophenol (α-)	61,778°	61,843
Monobromanilin	61,806	61,871
Dinitrotoluol (aus Toluol) . . .	69,211	69,252
„ (aus m-Nitrotoluol) .	69,571	69,610
Monochloranilin	69,667	69,706
Dinitrobrombenzol	70,598	70,634
Trichloranilin	77,052	77,068
Dibromanilin	78,821	78,883
Trinitrotoluol	78,841	78,858
Naphtalin	80,061	80,070
Trinitrotoluol	80,524	80,582
Nitrodibrombenzol	83,490	83,492
Dibrombenzol	87,037	87,085
Dinitrobenzol	89,718	89,712
Nitrophenol	111,418	111,455
Dinitrophenol	111,579	111,621
Tribromanilin	116,247	116,319
Trinitrophenol	121,082	121,194

Nach Carnelley (1) kann *Quecksilberchlorid über seinen Schmelzpunkt* unter vermindertem Druck ohne Schmelzung erhitzt werden. Doch steigt seine Temperatur nicht bedeutend über den gewöhnlichen Schmelzpunkt und sind die von dem mit Quecksilberchlorid umgebenen Thermometer angezeigten hohen Temperaturen der Diffusion von überhitztem Quecksilberchloriddampf durch die Poren des festen Salzes zuzuschreiben.

D. Gernez (2) maſs die Dauer der Erstarrung *überschmolzener Körper* für *Phosphor*. Um möglichst unabhängig von derjenigen Wärmeentbindung zu operiren, welche ein Körper beim Erstarren abgiebt, wurde in gläsernen U-Röhren operirt, welche zwischen 1,4 bis 2,7 mm lichter Weite besaſsen und höchstens 0,2 mm dick waren. Die Länge des eingegossenen Phosphors betrug 0,6 bis 0,7 m. Die Röhren wurden 15 bis 30 Minuten in ein oberhalb des Schmelzpunkts des Körpers erhitztes Bad und sodann zur Abkühlung in Wasser einer constanten Temperatur gebracht, welches durch einen Luftstrom heftig bewegt

(1) Chem. News **45**, 39; Chem. Soc. J. **41**, 317. — (2) Compt. rend. **95**, 1278.

wurde und in welchem sie meist länger als eine Stunde blieben. Hiernach bewirkte Er die Erstarrung des Phosphors mittelst einer kleinen Menge fester, an einer Capillarröhre befindlichen Substanz und mafs die Zeit, innerhalb welcher die ganze Säule des Flüssigen erstarrte, mittelst eines Chronometers. Auf die Weise konnte zunächst constatirt werden, dafs für gleiche Längen der Zeitraum der Erstarrung der Masse der gleiche war. Um sodann den Einflufs der Temperaturerniedrigung beim Abkühlen auf die Schnelligkeit des Phänomens zu untersuchen, wurden eine Reihe von Beobachtungen gemacht, welche für eine Secunde folgende in Millimetern ausgedrückte Geschwindigkeiten der Erstarrung gaben :

Temperatur	Geschwindigkeit der Erstarrung	Temperatur	Geschwindigkeit der Erstarrung
43,8°	1,16 mm	37,8°	289,85 mm
43,55	2,63	36,0	353,35
42,9	8,78	34,2	538,9
42,1	24,1	33,0	628,9
41,4	56,9	31,2	675,7
40,6	88,3	29,0	800,0
39,0	159,7	27,4	952,4
38,0	243,1	24,9	1030,9.

In einem jeden Versuch war der Phosphor bei 44,2° geschmolzen, während also die Geschwindigkeit der Erstarrung 10° unterhalb seines Schmelzpunkts 538 mm pro Secunde betrug, betrug sie über 1 m bei 19,3° unterhalb desselben.

G. G. Gerosa (1) hat die *Wärmecapacität des Wassers* bei Temperaturen in der Nähe des Dichtemaximums nach der Mischungsmethode bestimmt, indem Er in einem Calorimeter unter Beobachtung aller gebotenen Vorsichtsmafsregeln bekannte Mengen Wasser von wenig verschiedener Temperatur mit einander mischte. Folgende Tabelle giebt die Werthe für die wahre specifische Wärme C des Wassers bei t° :

(1) Ann. Phys. Beibl. 6, 222.

t	C	t	C	t	C	t	C
0	1,0000	4,8	1,0082	9	1,0104	16	1,0227
1	1,0008	5,0	1,5056	10	1,0108	17	1,0239
2	1,0018	5,5	1,0040	11	1,0118	18	1,0242
3	1,0032	6,0	1,0044	12	1,0132	19	1,0244
3,5	1,0044	6,5	1,0056	13	1,0148	20	1,0246
3,8	1,0058	7,0	1,0076	14	1,0166	21	1,0250
4	1,0082	7,5	1,0092	14,5	1,0180	22	1,0256
4,2	1,0124	8,0	1,0098	15	1,0194	23	1,0263
4,4	1,0140	8,5	1,0102	15,5	1,0212	24	1,0270
4,6	1,0126						

Diaconoff (1) hat die *spec. Wärme* und die *Verdampfungswärme* dreier gesättigten *Alkohole* bestimmt :

Alkohol	Specifische Wärme	Verdampfungswärme
Normaler Propylalkohol	0,66972	165,928
Gährungsamylalkohol	0,67902	123,786
Dimethyläthylcarbinol	0,76952	107,380

St. Pagliani (2) hat die *spec. Wärme von Salzlösungen* bestimmt nach der Methode von Pfaundler (3), welche auf der Erwärmung durch den elektrischen Strom beruht, indem Er für die leitenden Flüssigkeiten einen hinreichend dicken Platindraht anwandte. Seine Ergebnisse zeigten eine gute Uebereinstimmung mit schon von Thomsen (4) und Marignac (5) gefundenen Werthen und wurden daher auch weitere Versuche angestellt mit den Natriumsalzen der Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter- und normalen Valeriansäure. Hiernach sind die folgenden Formeln für die Molekularwärmen W_n berechnet worden :

$$CHNaO_2 + n\,H_2O : W_n = 454 + 18\,(n - 25)$$
$$C_2H_3NaO_2 + n\,H_2O : W_n = 478 + 18\,(n - 25)$$
$$C_3H_5NaO_2 + n\,H_2O : W_n = 504 + 18\,(n - 25)$$
$$C_4H_7NaO_2 + n\,H_2O : W_n = 525 + 18\,(n - 25)$$
$$C_5H_9NaO_2 + n\,H_2O : W_n = 989 + 18\,(n - 50)$$

(1) Bull. soc. chim. [2] 38, 172 (Corresp.). — (2) Ann. Phys. Beibl. 6, 16 bis 19. — (3) JB. f. 1869, 98. — (4) JB. f. 1870, 95. — (5) JB. f. 1876, 68.

$MgSO_4 + n H_2O : W_n = 100 + 18 (n - 7)$
$CuSO_4 + n H_2O : W_n = 79 + 18 (n - 5)$
$ZnSO_4 + n H_2O : W_n = 94 + 18 (n - 7)$
$MnSO_4 + n H_2O : W_n = 81 + 18 (n - 5)$
$NiSO_4 + n H_2O : W_n = 96 + 18 (n - 7)$
$CaCl_2 + n H_2O : W_n = 75 + 18 (n - 6)$.

Die allgemeinen Schlüsse beginnen mit folgenden Sätzen : Die Wärmemenge, welche nöthig ist zur Erhöhung der Temperatur einer Salzlösung um eine bestimmte Anzahl Grade, ist gleich der Summe derjenigen Wärmemengen, welche man zur gleichen Temperaturerhöhung der Componenten braucht, wenn man in der Lösung die Existenz eines Hydrates annimmt, um dessen Moleküle sich eine bestimmte Anzahl Wassermoleküle gruppirt. Der Hydratationsgrad des Salzes hängt von der Natur desselben, der Concentration der Lösung und der Temperatur ab. Für diejenigen Salze, welche bei gewöhnlicher Temperatur mit einer bestimmten Zahl Wassermoleküle krystallisiren, würde der Hydratationsgrad wenigstens für mäfsig verdünnte Lösungen (mit weniger als 35 H_2O) und bei gewöhnlicher Temperatur durch diese Zahl gegeben sein.

A. Emo (1) hat die *spec. Wärme* und die *Dichte* einiger *Lösungen von Glycerin in Wasser* bestimmt einmal nach der wenig modificirten Kopp'schen Methode und dann, da Er mit dieser das Resultat von Berthelot (2), wonach sehr verdünnte Glycerinlösungen eine gröfsere spec. Wärme als Wasser besitzen sollen, nicht bestätigt fand und dieselbe daher für ungenau hielt, auch nach der Joule'schen von Pfaundler (3) und später von Pagliani (4) gebrauchten Methode. Die Dichtebestimmungen sind mit einer Sprengel'schen Röhre und mit einem Pyknometer ausgeführt und die Mittelwerthe d für 0° und 741 mm genommen worden. Sämmtliche Bestimmungen der spec. Wärme sind 9 bis 15 mal gemacht worden und giebt die folgende Tabelle die Mittelwerthe : c nach der Kopp'-

(1) Ann. Phys. Beibl. 6, 662 bis 663. — (2) JB. f. 1879, 95. — (3) JB. f. 1869, 98. — (4) Dieser JB. S. 106.

schen und c′ nach der Joule'schen Methode; p ist der Procentgehalt der Lösung an Glycerin.

p	d	c	c′
0	0,99987	1,003	1,002
1	1,0021	—	1,000
2	1,0045	1,001	0,994
5	1,0110	0,994	0,986
8	1,0198	0,980	—
10	1,0244	0,973	0,972
15	1,0371	0,954	—
20	1,0504	0,935	—
25	1,0641	0,917	0,909
30	1,0769	0,894	—
35	1,0905	0,876	—
40	1,1048	0,852	—
45	1,1184	0,830	—
50	1,1317	0,818	0,809
55	1,1456	0,787	—
60	1,1597	0,767	—
65	1,1731	0,748	—
70	1,1871	0,726	—
75	1,2011	0,700	0,694
80	1,2160	0,678	—
85	1,2286	0,656	—
90	1,2424	0,634	—
95	1,2558	0.611	—
98	1,2637	0,594	—
100	1,2688	0,576	0,574

M. Planck (1) giebt mathematische Ableitungen aus der mechanischen Wärmetheorie bezüglich des *Verdampfens, Schmelzens* und *Sublimirens*. Derselbe weist bei dieser Gelegenheit zum Schlusse noch auf eine allerdings schon bekannte Thatsache ausdrücklich hin, dafs nämlich der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie bei consequenter Durchführung *unverträglich sei mit der Annahme endlicher Atome* (2). Trotz der bisherigen grofsen Erfolge der atomistischen Theorie werde man sich schliefslich doch noch zu der Annahme einer *continuirlichen Materie* entschliefsen müssen.

(1) Ann. Phys. [2] **15**, 446 bis 475. — (2) Vgl. J. Clerk-Maxwell, Theory of heat; deutsche Uebersetzung von F. Auerbach, 1877, S. 321, oder von F. Neesen, 1878, S. 373.

L. Troost (1) hat die *Siedetemperatur des Selens* in einem Graphittiegel vermittelst eines Porcellanluftthermometers zu 665° bestimmt. Controlversuche in Ballons von schwerschmelzbarem Glas nach den Methoden von Regnault lehrten zugleich, dafs böhmisches Glas und gewisse Sorten von französischem Glas ohne Deformation auf der erwähnten Temperatur erhalten werden können. Demnach läfst sich die constante Siedetemperatur des Selens (665°), wie diejenigen des Quecksilbers (350°) und des Schwefels (440°) für Beobachtungen von chemischen Reactionen und von Dampfdichten unter Benutzung von Glasgefäfsen anwenden.

Goldstein (2) macht auf folgende *Siedepunktsregelmäfsigkeiten* von normalen und die Isopropylgruppe enthaltenden gesättigten *Kohlenwasserstoffen* aufmerksam :

	Siedepunkt	Unterschied
Normaler Kohlenwasserstoff C_5H_{12}	39°	8,5°
Isopropyläthan C_5H_{12}	30,5	
Normaler Kohlenwasserstoff C_6H_{14}	70,6	8,6
Isopropylpropan C_6H_{14}	62	
Normaler Kohlenwasserstoff C_7H_{16}	98,65	8,65.
Isopropylbutan C_7H_{16}	90	

Br. Pawlewski (3) hat die *kritischen Temperaturen der zusammengesetzten Ester* bestimmt. In der nachstehenden Tabelle bedeutet t die mittlere Siedetemperatur der untersuchten Flüssigkeit auf B_0 = 760 mm umgerechnet; t — t′ den Unterschied der Siedetemperaturen zweier benachbarten homologen Ester; T die corrigirte kritische Temperatur; T — T′ den Unterschied der kritischen Temperaturen zweier benachbarten homologen Ester; T — t den Unterschied zwischen der kritischen und der Siedetemperatur eines und desselben Körpers; die letzte Columne giebt die Anzahl der untersuchten Röhrchen.

(1) Compt. rend. **94**, 1508. — (2) Bull. soc. chim. [2] **38**, 171 (Corresp.). — (3) Ber. 1882, 2460 bis 2464; 460 bis 462.

Ester		t	t — t'	T	T — T'	T — t	Röhrchenzahl
$C_3H_6O_2$,	Aethylformiat . . .	55,7°		238,6°		182,9	12
$C_4H_8O_2$,	Propylformiat . . .	85,1	29,4	267,4	28,8	182,3	8
$C_6H_{12}O_2$,	Isoamylformiat . . .	121,8	36,7	304,6	37,2	182,8	11
$C_3H_6O_2$,	Methylacetat	57,1	—	239,8	—	182,7	10
$C_4H_8O_2$,	Aethylacetat	75,0	17,9	256,5	16,7	181,5	12
$C_5H_{10}O_2$,	Propylacetat	100,3	25,3	282,4	25,9	182,1	12
$C_6H_{12}O_2$,	Normal-Butylacetat .	123,7	23,4	305,9	23,5	182,2	12
$C_6H_{12}O_2$,	Isobutylacetat . . .	114,6	—	295,8	—	181,2	10
$C_4H_8O_2$,	Methylpropionat . . .	80,0	—	262,7	—	182,7	12
$C_5H_{10}O_2$,	Aethylpropionat . . .	98,5	18,5	280,6	17,9	182,1	12
$C_6H_{12}O_2$,	Propylpropionat . . .	122,3	23,8	304,8	24,8	182,5	12
$C_7H_{14}O_2$,	Isobutylpropionat . .	135,8	—	318,7	—	182,9	12
$C_6H_{12}O_2$,	Aethylbutyrat . . .	121,7		304,3		182,6	12
$C_7H_{14}O_2$,	Propylbutyrat . . .	144,3	22,5	326,6	22,3	182,3	12
$C_5H_{10}O_2$,	Methylisobutyrat . .	91,7	—	273,6	—	181,9	12
$C_6H_{12}O_2$,	Aethylisobutyrat . .	108,6	16,9	290,4	16,8	181,8	12
$C_7H_{14}O_2$,	Propylisobutyrat . .	133,4	24,8	316,0	25,6	182,6	12

im Mittel : 182,3.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich : Die kritischen Temperaturen der Ester $C_nH_{2n}O_2$ können durch die einfache Formel T = t + 182,3 ausgedrückt werden. Hiernach sind die Unterschiede zwischen den kritischen Temperaturen zweier benachbarten homologen Ester und ihren Siedetemperaturen einander gleich u. s. w. Die Ester derselben Formel und analoger Structur scheinen gleiche oder sehr nahe kritische Temperaturen zu haben, obwohl die kritischen Temperaturen des Propylformiats und des Aethylacetats um ganze 10° differiren, was auch bei den Siedetemperaturen stattfindet.

Bezüglich des *kritischen Punktes gemischter Gase* hat G. Ansdell (1) Versuche mit *Kohlendioxyd* und *Chlorwasserstoff* in verschiedenem Mengenverhältnifs angestellt :

CO_2-Proc.	kritischer Punkt	Druck in atm
17,18	47,2°	92,21
19,37	45,5	80,52
25,48	45,1	—
42,44	39,5	80,28
45,67	38,0	81,35
74,18	33,5	77,69
82,14	32,4	77,23.

(1) Lond. R. Soc. Proc. **34**, 113 bis 119.

Der kritische Punkt von Chlorwasserstoff liegt bei 51,25° und von Kohlendioxyd bei 31°. Ansdell giebt aufserdem noch die Dampfspannungen der Flüssigkeitsmischungen für je einige Temperaturen unterhalb des kritischen Punktes.

W. Ramsay (1) hat Versuche über den *kritischen Punkt* von Benzol, von Aether und von einer Mischung beider und überhaupt über das Verhalten der genannten Substanzen bei hohen Temperaturen und unter hohen Drucken mitgetheilt. *Benzol* : kritische Temperatur t_1 = 291,7° bei einem Druck p_1 = 60,5 atm; *Aether* : t_1 = 195,5, p_1 = 40 atm; *Gemenge* von Benzol und Aether zu gleichen Gewichtstheilen : t_1 = 240,7°, p_1 = 48 atm. Bei Benzol tritt unterhalb der kritischen Temperatur nach dem Beginn der Condensation eine Druckerniedrigung ein. Dementsprechend konnte bei Benzol sowie bei Aether und dem Gemenge beider nach der vollständigen Condensation der Druck beträchtlich vermindert werden, ohne dafs die Flüssigkeit siedete. Letzteres trat dann plötzlich mit starker Druckvermehrung ein.

J. M. Gray (2) ist der Ansicht, dafs die Folgerung aus der kinetischen Theorie der *Gase*, die (auf die Gewichtseinheit bezogene) *spec. Wärme* sei dem Molekulargewicht umgekehrt proportional, allgemeine Geltung habe für alle in Einzelmolekülen sich bewegenden Substanzen. Insbesondere sucht Er nachzuweisen, dafs Regnault Seine eigenen Versuche bezüglich der spec. Wärme des Wasserdampfs unrichtig ausgelegt habe; dafs Derselbe nur Seine dritte und vierte Versuchsreihe hätte zu Grunde legen dürfen, welche den Werth 0,3787 ergeben. Mit diesem verträgt sich das obige Gesetz, denn die spec. Wärme des Wasserstoffs ist 3,4090, dessen Molekulargewicht 2 und dasjenige des Wasserdampfs 17,96 und sonach berechnet sich die spec. Wärme des Wasserdampfs zu 3,409. $\frac{2}{17,96}$ = 0,3796.

(1) Lond. R. Soc. Proc. **31**, 194 bis 205; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. **5**, 420 bis 422. — (2) Phil. Mag. [5] **12**, 337 bis 340.

K. Strecker (1) hat auch (2) die *spec. Wärmen der gasförmigen zweiatomigen Verbindungen von Chlor, Brom und Jod unter sich und mit Wasserstoff* untersucht. Er bestimmte das Verhältniſs k der spec. Wärmen für die Gase HCl, HBr, HJ, JCl und JBr. Wie früher (2) bedeutet γ die spec. Wärme bei constantem Volum, wenn das Gas dem Volum nach mit Luft verglichen wird und die spec. Wärme der Luft bei constantem Volum 0,1684 ist; H die totale im Gase vorhandene Energie; K die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung der Gasmoleküle. Den im JB. für 1881 S. 1098 mitgetheilten Ergebnissen sind nunmehr noch folgende zuzufügen :

Gas	Molekularformel	k	γ	K/H
Chlorwasserstoff . .	HCl	1,39	0,175	0,59
Bromwasserstoff . .	HBr	1,43	0,160	0,64
Jodwasserstoff . . .	HJ	1,40	0,174	0,60
Chlorjod	ClJ	1,32	0,218	0,48
Bromjod	BrJ	1,33?	0,21	0,50

Der daselbst ausgesprochene Satz läſst sich nun noch erweitern : Die Gase, deren Moleküle aus zwei Atomen bestehen, zerfallen bezüglich ihres Verhaltens in thermischer Beziehung in zwei Gruppen. Die eine Gruppe enthält die Gase Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Stickoxyd, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff; die andere die Gase Chlor, Brom, Jod, Chlorjod, Bromjod und wahrscheinlich auch Chlorbrom. In den Molekülen der Gase der ersten Gruppe treten die Atome physikalisch anders mit einander in Wechselwirkung als in den Molekülen der Gase der zweiten Gruppe.

G. de Lucchi (3) hat das Verhältniſs der beiden *spec. Wärmen* k des *überhitzten Wasserdampfs* bei 103 bis 104° zwischen 1,25 und 1,35 schwankend im Mittel zu k = 1,292 gefunden, und des *überhitzten Phosphordampfs* bei 300° zwischen 1,15 und 1,22 schwankend im Mittel zu 1,175.

(1) Ann. Phys. [2] **17**, 85 bis 103. — (2) JB. f. 1881, 1097. — (3) Ann. Phys. Beibl. **6**, 221.

Berthelot und **Ogier** (1) fanden die *Molekularwärme der Untersalpetersäure* zwischen 100 und 200° (+ 17,4 cal für 46 g) höher als die Summe der spec. Wärmen des Stickstoffs und des Sauerstoffs, aber noch viel gröfser die Wärmecapacität derselben zwischen 100 und 26° als zwischen 200 und 100° (2).

Berthelot und **Ogier** (3) haben die *spec. Wärme des Essigsäuredampfs* untersucht nach den Methoden von **Regnault** mit Schlangenröhren von Platin. Nachdem die *Verdampfungswärme der Essigsäure* bei 118° zu 5095 cal gefunden worden war (4) und die totale von 25° an zu rechnende Verdampfungswärme zu 8006 cal, leiteten Dieselben aus Ihren Beobachtungsergebnissen für die nachverzeichneten Temperaturintervalle die beigeschriebenen Molekularwärmen des Dampfes ab :

Temperaturintervall	Gesammtwärme	specifische Molekularwärme
118 bis 140°	2000	90,1 gegen 129°
140 „ 180	3050	76,2 „ 160
180 „ 220	2280	57,0 „ 200
220 „ 260	1530	38,2 „ 240
260 „ 300	1140	28,5 „ 280.

Betrachtet man den letzteren Werth 28,5 als die spec. Molekularwärme des normalen Gases und bringt diese in Abzug, so bleiben für innere Arbeit innerhalb der einzelnen Temperaturintervalle folgende Beträge :

118 bis 140° . . . . 1370 cal, d. h. für 1° : 63 cal
140 „ 180 . . . . 1910 „ „ : 47,5

(1) Compt. rend. **94**, 916 ; Bull. soc. chim. [2] **37**, 434. — (2) Diese von **Berthelot** und **Ogier** noch unerwartetere Eigenschaft (propriété plus inattendue) hat wohl darin ihren Grund, dafs, nach **Alex. Naumann**, JB. f. 1868, 74, zwischen 26 und 100° die Dissociation des Moleküls N_2O_4 in Moleküle NO_2 + NO_2 vorwiegend statthat, die sich dann zwischen 100 und 200° vollendet und so auch die obige ersterwähnte Eigenschaft erklärt. *A. N.* — (3) Bull. soc. chim. [2] **38**, 60 bis 64; Chem. Centr. 1882, 580. — (4) Dieser Werth ist bemerkenswerth kleiner als der frühere 7250, welcher nach Wiederberechnung der alten Versuche auf einem Rechnenfehler beruht.

180 bis 220 . . . . 1140 cal, d. h. für 0° : 28,5 cal
220 „ 260 . . . . 390 „ „ : 9,7
260 „ 300 . . . . 0 „ „ : 0.

Die Beziehungen dieses Verhaltens zu den nachverzeichneten von Cahours (1) beobachteten Dichteänderungen bis zum Eintritt der normalen weiterhin constanten Dichte 2,08 des Essigsäuredampfs sind nicht zu verkennen :

Temperatur	Dampfdichte
125°	3,20
140	2,90
171	2,42
200	2,22
230	2,09
250	2,08

J. Thoulet (2) behandelt die *Wärmeleitung der Mineralien und Felsarten* experimentell, H. Lagarde (3) im Anschluſs hieran theoretisch.

H. G. Madan (4) fand bei kurzen, am oberen Ende mit Wachs bedeckten Cylindern von Eisen und Wismuth, welche auf ein mit heiſsem Wasser gefülltes Gefäſs gesetzt worden waren, das Wachs auf dem Eisen zuerst schmelzend. Tyndall hatte das Gegentheil beobachtet. Das Verhältniſs der thermischen Widerstände für Eisen und Wismuth ist 1 : 6, das der spec. Wärme 3,7 : 1, so daſs in der That sich für das Eisen gröſsere *Wärmeüberführung* ergeben würde. Mit Bleicylindern gelingt der Versuch.

E. Lecher (5) sucht in einer Abhandlung über die *Absorption strahlender Wärme in Wasserdampf und Kohlensäure* nachzuweisen, daſs jener Bestandtheil unserer Atmosphäre, welcher in allererster Linie die Sonnenstrahlung absorbirt, die *Kohlensäure* ist, nachdem Derselbe in Gemeinschaft mit

(1) Ann. Chem. Pharm. 1845, **56**, 176; Compt. rend. **20**, 51. — (2) Compt. rend. **94**, 1047; Ann. chim. phys. [5] **26**, 261 bis 285. — (3) Compt. rend. **94**, 1048; Ann. chim. phys. [5] **26**, 552 bis 568. — (4) Ann. Phys. Beibl. **6**, 585. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **86**, 52 bis 62.

Perntner (1) gefunden hatte, dafs die Absorption der strahlenden Wärme durch Wasserdampf unmefsbar klein ist. Lecher bemerkt, dafs Er die von Heine (2) ausgeführte Bestimmung des Kohlensäuregehalts der Luft seinerzeit in etwas anderer Weise ebenfalls versucht habe.

H. Heine (3) hat durch Versuche über die *Absorption der Wärme durch Mischungen von Kohlensäure mit Luft* gefunden, dafs die durch Absorption der Wärmestrahlen entstandene Druckerhöhung mit abnehmendem Kohlensäuregehalt abnimmt, dafs aber beide Abnahmen durchaus nicht proportional sind. Nachdem Derselbe die Druckerhöhungen gemessen hat, welche in verschiedenen Mischungen aus Kohlensäure und Luft von bekannter Zusammensetzung durch eine bei allen Versuchen constant bleibende Strahlung eintreten, macht Er hiervon Gebrauch zur *Bestimmung des Kohlensäuregehalts* der Luft auf physikalischem Wege, nachdem vorher der Wasserdampf durch Trockenapparate und das Ammoniakgas durch Phosphorsäure absorbirt worden ist.

P. Chroustchoff (4) zieht aus Beobachtungen der *Lösungswärme von Salzmischungen* den Schlufs, dafs in Lösungen von Mischungen [$2KCl + (NH_4)_2SO_4$ oder $2NH_4Cl + K_2SO_4$], welche Ammoniaksalze enthalten, keines der Anfangssysteme vollständig existire; bei Natrium- oder Kaliumsulfat einerseits und $BaCl_2$ andererseits finde keine Theilung, sondern eine völlige Reaction statt.

W. Ostwald (5) hat die *Wechselwirkung neutraler Salze* bei der Schmelzung aus der Beobachtung der betreffenden *Lösungswärmen* erschlossen. Die eingetretene Vertheilung wurde durch plötzliche Abkühlung fixirt und aus der Lösungswärme der Schmelze erschlossen. Bei vorgängigen Versuchen zeigte kein einzelnes Salz einen Unterschied der Lösungswärme vor und nach der Schmelzung. Ostwald glaubt mit einem näher

(1) JB. f. 1880, 102. — (2) Diese Seite. — (3) Ann. Phys. [2] **16**, 441 bis 481. — (4) Compt. rend. **95**, 221; im Ausz. Chem. Centr. 1882, 611. — (5) J. pr. Chem. [2] **25**, 1 bis 19.

beschriebenen Calorimeter von 100 g Wasserinhalt und mit je 1 bis 2 g Substanz Resultate erzielt zu haben, welche denen von Thomsen nicht allzusehr nachstehen, wie die Uebereinstimmung der ausnahmslos wiederholt angestellten Versuche ersehen lasse. Aus dem erlangten Zahlenmaterial geht mit Sicherheit hervor, dafs die Salze, welche die gröfsere Bildungswärme haben, sich auch in gröfserer Menge bilden. Die nachstehende Tabelle enthält unter Q die Summe der Bildungswärmen der festen Salze, bezogen auf Säuren und Basen in wässeriger Lösung, und unter P den Procentantheil der beigeschriebenen Salze in der Schmelze. Man überzeugt sich, dafs Q und P bei correspondirenden Salzpaaren sich in gleichem Sinne ändern.

Salzpaare	P	Q
$BaSO_4 + K_2CO_3$	8,8	36900 + 13700 = 50600
$BaCO_3 + K_2SO_4$	91,2	21900 + 37700 = 59600
$BaSO_4 + Na_2CO_3$	38,2	36900 + 14600 = 51500
$BaCO_3 + Na_2SO_4$	61,8	21900 + 30900 = 52800
$BaSO_4 + K_2Cl_2$	90,8	36900 + 36300 = 73200
$BaCl_2 + K_2SO_4$	9,2	25700 + 37700 = 63400
$BaSO_4 + Na_2Cl_2$	97,2	36900 + 29900 = 66800
$BaCl_2 + Na_2SO_4$	2,8	25700 + 30900 = 56600
$K_2CO_3 + Na_2Cl_2$	13,2	13700 + 29900 = 43600
$K_2Cl_2 + Na_2CO_3$	86,8	36300 + 14600 = 50900
$K_2SO_4 + Na_2CO_3$	> 50	37700 + 14600 = 52300
$K_2CO_3 + Na_2SO_4$	< 50	13700 + 30900 = 44600.

Berthelot und Ilosvay (1) haben die *durch Schmelzung bereiteten Doppelsalze* vermittelst Beobachtung von *Lösungswärmen* thermisch untersucht. Zunächst zeigten die untersuchten einfachen Salze der Alkalien und der Erdalkalien, welche später combinirt wurden, sofort nach der Schmelzung und Erstarrung eine beträchtlich gröfsere Wärmeentwicklung beim Lösen als zwei Monate später. Die entsprechende Beobachtung der Lösungswärmen der zusammengeschmolzenen Mischung je zweier Salze lieferte folgende allgemeinere Ergebnisse : Eine gewisse Anzahl von Systemen zeigt eine geringere Wärmeentwickelung beim Lösen als die Componenten zusammen, indem zugleich die reci-

(1) Compt. rend. **94**, 1437, 1551.

proke Reaction der beiden wässerigen Lösungen zu vernachlässigende Wärmewirkungen liefert; daher ist die Verbindungswärme der beiden Salze bei gewöhnlicher Temperatur positiv. Dagegen zeigt eine grofse Zahl von Systemen beim Lösen eine gröfsere Wärmeentwickelung als die beiden Componenten zusammen; mit der Zeit vermindert sich aber der Unterschied, manchmal bis zu Null, d. h. die Systeme sind unbeständig. Für die Erklärung der beobachteten Erscheinungen wird die Bildung von Doppelsalzen mit in Anspruch genommen, deren Rolle Ostwald (1) nicht Rechnung getragen habe.

L. Cailletet (2) bespricht die Anwendung *verflüssigter Gase* und insbesondere des *Aethylens* für *Erzeugung niedriger Temperaturen.* Das Aethylen verflüssigt sich unter folgenden Drucken :

60 atm	. . . .	+ 10°
56 „	. . . .	+ 8
50 „	. . . .	+ 4
45 „	. . . .	+ 1,

sein kritischer Punkt liegt in der Nähe von 13°. Das flüssige Aethylen wurde bei Temperaturen von — 25 oder — 30° dargestellt in Vorrichtungen, welche einen Druck von 200 atm aushalten konnten. Behufs seiner Anwendung zur Erzeugung niedriger Temperaturen wurde dasselbe durch Oeffnung des Hahnes seines Behälters in flüssigen Tropfen direct gegen den abzukühlenden Apparat geschleudert. Bei der hierdurch erzeugten Temperatur von mindestens — 105° zeigte der in einer wenig capillaren Röhre *condensirte Sauerstoff* ein stürmisches Sieden in einem gewissen Abstand vom Boden der Röhre. Das flüssige Aethylen erzeugt beim Sieden unter Atmosphärendruck *intensivere Kälte* als sie bisher erreicht werden konnte. Es *bleibt flüssig* und durchsichtig bei Temperaturen, bei welchen Stickoxydul und Kohlendioxyd fest und opak werden.

J. Thomsen (3) beschreibt eine Methode zur Bestimmung der *Verbrennungswärme* von schwer verbrennlichen flüchtigen

(1) Dieser JB. S. 115. — (2) Compt. rend. 94, 1224. — (3) Ber. 1882, 2996 bis 3000.

organischen Körpern, insbesondere von chlorhaltigen, wie *Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform* u. s. w., welche sich nicht direct durch Sauerstoff verbrennen lassen und auch nicht auf nassem Wege in der Art zersetzt werden können, dafs eine calorimetrische Messung der Zersetzungswärme möglich ist. Die gasförmige oder dampfförmige Verbindung wird mit Wasserstoff gemischt und durch Sauerstoff verbrannt. Der Wasserstoff wird über den zu untersuchenden, nöthigenfalls zweckmäfsig erwärmten Körper geleitet, sättigt sich bei einer näher zu bestimmenden Temperatur mit den Dämpfen des Körpers und tritt in's Calorimeter ein, wo die Verbrennung durch Sauerstoff bewirkt wird. Die Producte der Verbrennung sind Kohlendioxyd, Wasser, Chlorwasserstoff und Chlor. Die aus dem Calorimeter austretenden Gase werden durch geeignete Absorptionsmittel zurückgehalten und quantitativ bestimmt gleich dem vom Wasser des Verbrennungsraums absorbirten Chlorwasserstoff, so dafs jeder Versuch aufser einer Messung der Verbrennungswärme eine quantitative Analyse des verbrannten Körpers enthält. Thomsen beschreibt näher die Art, wie der zu untersuchende Körper in den dampfförmigen Zustand versetzt und mit Wasserstoff gemischt wird. Die durch eine Zeichnung veranschaulichte Vorrichtung kann ganz allgemein für Verbrennungen von flüchtigen organischen Körpern benutzt werden und man erhält dann sogleich die *Verbrennungswärme des Körpers für den gas- oder dampfförmigen Zustand.*

W. Louguinine (1) beschreibt bezüglich seiner *Messungen der Verbrennungswärmen* organischer Substanzen, welche grofse Uebereinstimmung mit denjenigen Berthelot's besitzen, die angewandten Apparate, das Versuchsverfahren und die Berechnungsweise, insbesondere für Solche, welche in gleicher Richtung arbeiten wollen.

W. H. Perkin (2) hat Beobachtungen über die *leuchtende unvollkommene Verbrennung* des *Aethers* und anderer organi-

(1) Ann. chim. phys. [5] **27**, 347 bis 374. — (2) Ber. 1882, 2155 bis 2159; Chem. Soc. J. **41**, 363.

schen Substanzen mitgetheilt. Schon Humphry Davy fand, dafs ein heifser spiralgewundener Platindraht beim Einbringen in ein Gemisch von Aetherdampf und Luft glühend wurde und im dunklen Zimmer eine schwach phosphorescirende Flamme darüber schwebte. Döbereiner hat das gleiche beobachtet, sagt aber, dafs die blaue Flamme nachläfst, sobald das Platin glühend wird. Boutigny und später Miller machten weitere betreffende Beobachtungen. Nach Perkin ist die Temperatur, bei der der Aether anfängt, mit der blauen Flamme zu brennen, ungefähr 260° und jede Temperatur zwischen dieser und schwacher Glühhitze kann angewendet werden, um die Erscheinung zu zeigen. Je höher jedoch die Temperatur ist, desto wahrscheinlicher wird gewöhnliche Verbrennung eintreten. Die einfachste Art, um die Erscheinung als *Vorlesungsversuch* zu zeigen, ist, einen Strahl Aether aus einer Spritzflasche auf ein dickes beinahe zum Glühen erhitztes Stück Eisenblech zu werfen. Das beste Mittel aber, diese Flammen zu zeigen, ist, eine ziemlich stark erhitzte und an einem Drahte aufgehängte kupferne Kugel von etwa 6,7 mm Durchmesser über eine, mit Aether getränktes Filtrirpapier enthaltende Schale von ungefähr 100 cm Breite zu bringen. Wenn die Kugel dem Aether nahe kommt, bildet sich eine schöne mattblaue Flamme, die die erhitzte Kugel umhüllt und darüber mehrere Zoll hinaufsteigt. Die Kugel kann ganz in den Aether herabgelassen werden, ohne dafs gewöhnliche Verbrennung eintritt. Die blaue Flamme des Aethers hat eine sehr niedrige Temperatur. Die Finger können hineingehalten werden, sie schwärzt Papier nicht, zündet Schwefelkohlenstoff nicht an. Bei grofsen Massen und besonders in engen Räumen steigt die Temperatur der Flammen sehr rasch und gewöhnliche Verbrennung tritt bald ein. Das Oxydationsproduct ist fast nur Aldehyd. Von anderen versuchten Körpern giebt *Acetaldehyd* eine sehr schöne blaue Flamme, wenn die Dämpfe über eine heifse Metallkugel streifen. Die Alkohole bis zum Amylalkohol geben nur geringe Spuren der Flamme, Methylalkohol sogar gar nichts. Pentan giebt eine geringe Flamme, Hexan ein besseres, Heptan noch besseres

Resultat; dieser Zuwachs geht weiter fort bis zum festen *Paraffin* hinauf, welches auf eine heifse Metallkugel geworfen gute blaue Flammen ergab. Benzol und seine Homologen gaben keine Resultate, ebenso Phenol und Kresol. Propionsäure leuchtet sehr wenig, Buttersäure aber bedeutend mehr. Stearinsäure fängt bei 250° zu leuchten an, ebenso Oelsäure, Oliven- und Leinöl und weifses Wachs. Benzoë-, Zimmt- und Phtalsäuren geben keine Resultate. Der Wallrath zeigt die Erscheinung sehr gut. Es bildet sich auch aus den hochmolekularen Körpern nur wenig Kohlendioxyd. Festes Paraffin lieferte bei einem Verbrauch von 0,32 g Sauerstoff nur 0,025 Kohlendioxyd. Bei den Paraffinen, Fettsäuren, Alkoholen wächst also die Erscheinung des Phosphorescirens mit dem Molekulargewicht; aromatische Körper besitzen die Fähigkeit überhaupt nicht.

J. Thomsen (1) hat gelegentlich der Bestimmung der Verbrennungswärme von mit Wasserstoff gemischten schwer verbrennlichen Verbindungen (2) eine Revision der *Verbrennungswärme des Wasserstoffs* durchgeführt, für welche das Wasserstoffvolum gemessen wurde. Dieselbe stellte sich bei 18° für jedes Molekül = 18 g gebildeten Wassers zu 68448 cal heraus, während Derselbe (3) früher 68357 cal bei Wägung des gebildeten Wassers gefunden hatte.

A. Schuller (4) erwiedert auf die Bemerkungen v. Than's (5) in Angelegenheit der *Bildungswärme des Wassers*. Derselbe ist der Meinung, dafs der Unterschied der Verbrennungswärmen bei constantem Druck (E_p) und bei constantem Volum (E_v), als blofs von der äufseren Arbeit herrührend, nur APV betragen könne und nicht wie Than (6) fand APV + vAPu.

A. Schuller (7) fand, dafs unter gewissen Bedingungen *Wasserstoffsuperoxyd* entsteht sowohl wenn Wasserstoff im Sauerstoff als auch wenn Sauerstoff im Wasserstoff verbrennt sowie ferner bei der Explosion von Knallgas. Daher mufs bei prä-

(1) Ber. 1882, 2998. — (2) Dieser JB. S. 117. — (3) JB. f. 1872, 64. — (4) Ann. Phys. [2] **15**, 292 bis 297. — (5) JB. f. 1881, 1082. — (6) JB. f. 1881, 1080. — (7) Ann. Phys. [2] **15**, 289 bis 292.

eisen Bestimmungen der *Bildungswärme des Wassers* auf das sich bildende H_2O_2 Rücksicht genommen und im Falle der Explosion überdiefs der durch die Erschütterung verursachte Wärmeverlust in Erwägung gezogen werden.

J. Thomsen (1) hat die *Verbrennungswärmen des Benzols, Dipropargyls und Acetylens* bestimmt. Seine (2) älteren Versuche über *Acetylen* hatten für C_2H_2 ergeben 310570 cal; die neueren Messungen geben 310340; der mittlere Werth ist be etwa 19° für C_2H_2 : (C_2H_2, O_5) . . . + 310450 cal. Die Verbrennungswärme des nunmehr aus Hippursäure dargestellten reinen *Benzols* ist im dampfförmigen Zustande bei etwa 19° für C_6H_6 : (C_6H_6, O_{15}) . . . + 787950 cal. Dieser Werth weicht um etwa 2 Proc. von dem vorher von Thomsen (3) für das nur durch Krystallisation gereinigte Benzol gefundenen 805800 ab, wovon jedoch 1 Proc. auf einen eingeschlichenen Schreibfehler kommt. Gasförmiges *Dipropargyl* ergab die Verbrennungswärme bei 19° für C_6H_6 : (C_6H_6, O_{15}) . . . + 883230 cal. Thomsen stellt nun folgende vergleichende Betrachtung an: Der Unterschied der Verbrennungswärmen des Dipropargyls und des Benzols beträgt :

Dipropargyl . . .	883230	Unterschied 95280.
Benzol	787950	

Dieser Unterschied kann nur aus der verschiedenen Constitution der beiden isomeren Körper entspringen. Da nun Dipropargyl 3 einfache und 2 dreifache Bindungen enthält, Benzol dagegen nach Thomsen's (4) Untersuchungen 9 einfache Bindungen der Kohlenstoffatome, so entsteht die Differenz der Verbrennungswärmen durch den Einflufs dieser ungleichen Bindungsart der Atome, und demnach ist, wenn v_1 und v_3 die Wärmeentwickelung der einfachen und der dreifachen Bindung bezeichnen,

$$6 v_1 - 2 v_3 = 95280, \text{ oder einfacher } 3 v_1 - v_3 = 47800 \text{ cal.}$$

(1) Ber. 1882, 328 bis 331. — (2) JB. f. 1872, 68. — (3) JB. f. 1880, 124. — (4) JB. f. 1880, 129.

Ferner ist Benzol mit Acetylen polymer. Der Unterschied in der Verbrennungswärme von 1 Mol. Benzol und 3 Mol. Acetylen wird demnach, abgesehen von dem geringen Einflufs der ungleich grofsen Volume, nur von der verschiedenen Bindung der Kohlenstoffatome abhängig sein. Derselbe ist :

3 Moleküle Acetylen . . .	931350	Unterschied 143400.
1 Molekül Benzol	787950	

Er entspricht dem ungleich grofsen Einflufs der 9 einfachen Bindungen des Benzols und der 3 dreifachen der drei Moleküle Acetylen :

$$9\,v_1 - 3\,v_3 = 143400, \text{ oder einfacher } 3\,v_1 - v_3 = 47640 \text{ cal.}$$

Dieser Werth von $3\,v_1 - v_3$ stimmt mit dem durch Vergleichung der Verbrennungswärmen des Benzols und des Dipropargyls gefundenen 47800 völlig überein. Hierin liegt ein ferneres und sehr starkes Argument für die Annahme, dafs die Kohlenstoffatome des *Benzols* durch neun einfache Bindungen verknüpft sind und nicht, wie es die übliche Hypothese fordert, durch drei einfache und drei doppelte.

D. Mendelejew (1) macht Bemerkungen zu den *Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe.* Bis jetzt sei nicht genügend darauf geachtet, aus den calorimetrischen Daten die Einflüsse physikalischer und mechanischer Veränderungen auszuschliefsen. Mendelejew neigt sich der schon von Rankine gemachten Annahme zu, dafs beim Verbrennen von gasförmigem C zu CO ebensoviel Wärme frei werde wie wenn CO zu CO_2 verbrenne, und folgert aus dieser Annahme auf die Bildungswärme von Kohlenwasserstoffen. Alle Schlufsfolgerungen aus der Verbrennungswärme auf die Structur der Kohlenwasserstoffe könnten noch nicht als festgestellt betrachtet werden. Was die Schlüsse Thomsen's (2) anlange, so habe Dieser

(1) Ber. 1882, 1555 bis 1559, aus J. d. russ. phys.-chem. Ges. 1882 [1] 230; Bull. soc. chim. [2] **38**, 554 bis 555. — (2) JB. f. 1880, 128. Vgl. ebendas. auch die Anmerkung des Berichterstatters bezüglich der Thomsen'schen Schlüsse.

von der Bildungswärme von vier Kohlenwasserstoffen ausgehend wenigstens fünf Schlufsfolgerungen gezogen, nämlich über die Dissociationswärme des Kohlenstoffs, über die Bindung zwischen C und H, und über die Bindungswärme der Kohlenstoffatome mit ein-, zwei- und dreifachen Bindungen. Daraus erkläre sich auch, dafs die erste und fast einzige Anwendung, die Thomsen (1) aus seinen Schlufsfolgerungen zur Bestimmung der Structur des Benzols gemacht hat, eigentlich gegen diese Schlufsfolgerungen spreche. Schliefslich giebt Mendelejew eine Zusammenstellung der auf Moleküle sich beziehenden Verbrennungswärmen, welche auf die Verbrennung im gasförmigen Zustand berechnet und von den zugleich verlaufenden physikalischen und mechanischen Processen gesondert seien. Doch sei bemerkt, dafs da wo die Verdampfungswärmen mangeln, Mendelejew dieselben durch Schätzung ersetzt. Die Correction bezüglich der Raumänderung setzt Mendelejew zu je 570 cal, welche bei einer einem Molekül entsprechenden Contraction abgezogen und bei gleicher Volumvergröfserung zugezählt werden müssen. Da nämlich 1 Mol. = 2 g Wasserstoff bei 760 mm und 19° einen Raum von 23,86 Liter einnimmt, so erfordert eine dieser Gröfse gleiche Contraction bei einem Druck von 1033 g auf 1 qcm eine Arbeit von 1033 . 23860 = 246,5 mkg, d. h. sie entspricht 570 cal.

W. Louguinine (2) fand die *Verbrennungswärme* von einem Gramm-Molekül flüssiger *Capronsäure* $C_6H_{12}O_2$ zu 830209 cal und von einem Molekül flüssigem *Caprylalkohol* $C_8H_{18}O$ zu 1262105 cal. Derselbe giebt folgende Vergleichung der Verbrennungswärmen der entsprechenden Glieder der beiden Alkoholreihen, derjenigen der gesättigten und derjenigen der ungesättigten Alkohole :

Zwischen	C_3H_8O . . .	480313	Unterschied 37663 cal;
und	C_3H_6O . . .	442650	
zwischen	$C_4H_{10}O$ . . .	636706	Unterschied 36578 cal;
und	C_4H_8O . . .	600128	

(1) JB. f. 1880, 129. — (2) Ann. chim. phys. [5] 25, 140 bis 144.

zwischen	$C_5H_{12}O$ . . .	793923	Unterschied 40709 cal;
und	$C_5H_{10}O$ . . .	753214	
zwischen	$C_8H_{18}O$ . . .	1262105	Unterschied 32065 cal.
und	$C_8H_{16}O$ . . .	1230040	

E. Mulder und H. G. L. van der Meulen (1) haben zur thermochemischen Erkenntnifs des *Ozons* Versuche begonnen mit einer Reihe, die auf der Gleichung beruht : As_2O_3, OO — As_2O_3, 2 OOO = OO OO OO. Diesselben finden

As_2O_3 aq 2 OOO	= 141600	zu OO OO OO	= — 63320
„	= 145000	zu „	= — 66720
Mittel	143300		— 64820 cal

und legen vor Allem Zutrauen zum gröfsten Werth, also zu dem von 145000 cal für As_2O_3 aq 2 OOO.

F. W. Raabe (2) hat die Verbindungswärme von *Ammoniakgas* mit *Kohlendioxyd* und mit *Chlorwasserstoffgas* direct bestimmt. Er fand die *Bildungswärme des Ammoniumcarbamats* bei 7 bis 11° unter einem mittleren Druck von 765 mm im Mittel zu :



$CO_2 + 2NH_3 = CN_2H_6O_2$ . . . + 39300 cal;

diejenige des Ammoniumchlorids im Mittel zu :



$HCl + NH_3 = NH_4Cl$ . . . + 44460 cal.

J. Thomsen (3) hat nach der von Ihm (4) beschriebenen Methode die *Bildungswärme* von 1 Molekül dampfförmigem *Kohlenstofftetrachlorid* von normaler Dichte bei 19°, CCl_4, aus amorphem Kohlenstoff und gasförmigem Chlor gefunden zu 21030 cal; für flüssiges CCl_4 würde die Bildungswärme etwa 28320 cal betragen. Gleicherweise hat Derselbe die Bildungswärme des gasförmigen *Perchloräthylens* C_2Cl_4 von normaler Gasdichte aus amorphem Kohlenstoff und gasförmigem Chlor

(1) Ber. 1882, 511; Rec. Trav. chim. **1**, 73 bis 90, 93 bis 94; Arch. néerland. **17**, 355 bis 372. — (2) Rec. Trav. chim. **1**, 158 bis 166. — (3) Ber. 1882, 3000 bis 3002. — (4) Dieser JB. S. 117.

gefunden zu — 1150 cal; für die Bildung des flüssigen C_2Cl_4 würde die Bildungswärme etwa + 6000 cal betragen.

J. Thomsen (1) hat die *Bildungswärme der Jodchloride* direct gemessen durch Bestimmung der Wärmemengen bei der Einwirkung von trockenem gasförmigem Chlor auf festes Jod. Folgende Ergebnisse beziehen sich auf festes Jod, gasförmiges Chlor, flüssiges Jodchlorür und festes Jodtrichlorid :

Reaction	Wärmeentwickelung	Erklärungen
(J_2, Cl_2)	11650 cal	Product : flüssiges JCl
(JCl, Cl_2)	15660	Product : festes JCl_3.
(J, Cl_3)	21490	Product : festes JCl_3.

Der letzte Werth entfernt sich stark von dem von Berthelot (2) auf indirectem Wege gefundenen 15500 cal.

J. Thomsen (3) hat die *Bildungswärme der Chloride des Schwefels, des Selens und des Tellurs* bei der directen Reaction von gasförmigem Chlor auf die festen Elemente gemessen :

Reaction	Wärmeentwickelung	Erklärungen
(S_2, Cl_2)	14260 cal	Rhombischer Schwefel; Product : flüssig.
(Se_2, Cl_2)	22150	Amorphes Selen; Product : flüssig.
(Se, Cl_4)	46160	Amorphes Selen; Product : fest.
(Te, Cl_4)	77380	Metallisches Tellur; Product : fest.

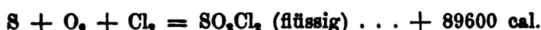
Die von Ogier (4) angegebene Bildungswärme des Schwefelchlorürs 17600 ist um 3000 cal höher, sie ist um 1700 cal gröfser, als sie Thomsen für in Schwefelchlorür gelösten Schwefel gefunden hat.

J. Ogier (5) hat die *Oxychloride des Schwefels* thermisch untersucht. Für das bei 69,9° siedende *Sulfurylchlorid* ergab die Messung :



$$SO_2Cl_2 + 4\,KOH = K_2SO_4 + 2\,KCl + 2\,H_2O \;.\;.\;. + 119800 \text{ cal.}$$

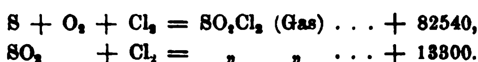
Hiernach berechnet sich unter Benutzung bekannter Wärmeentwicklungen die *Bildungswärme* :



$$S + O_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2 \text{ (flüssig)} \;.\;.\;. + 89600 \text{ cal.}$$

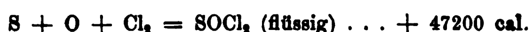
(1) Ber. 1882, 3021 bis 3022. — (2) Compt. rend. **90**, 893; vgl. auch JB. f. 1880, 108. — (3) Ber. 1882, 3023 bis 3025. — (4) JB. f. 1881, 1125. — (5) Compt. rend. **94**, 82.

Die *specifische Wärme* wurde gefunden zwischen 63 und 15° zu 0,233 und die *Verdampfungswärme* für 1 g zu 524 oder für SO_2Cl_2 zu 7060. Hiernach hat man :



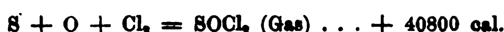
$$S + O_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2 \text{ (Gas)} \ldots + 82540,$$
$$SO_2 + Cl_2 = \text{ „ „ } \ldots + 13800.$$

Für das *Thionylchlorid* ergab die Zersetzung durch Wasser in schweflige Säure und Chlorwasserstoff + 39200 cal. Hiernach berechnet sich die *Bildungswärme* :



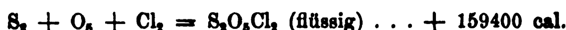
$$S + O + Cl_2 = SOCl_2 \text{ (flüssig)} \ldots + 47200 \text{ cal.}$$

Die *specifische Wärme* wurde zwischen 60 und 17° gefunden zu 0,2425, die *Verdampfungswärme* von 1 g zu 54,45 oder von $SOCl_2$ zu 6480 cal. Somit hat man :



$$S + O + Cl_2 = SOCl_2 \text{ (Gas)} \ldots + 40800 \text{ cal.}$$

Für das bei 140,5° siedende *Pyrosulfurylchlorid*, welches durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Chlorschwefel dargestellt wurde, ergab die Umsetzung mit Kalilauge + 222400 cal. Hieraus ergiebt sich die *Bildungswärme* :



$$S_2 + O_5 + Cl_2 = S_2O_5Cl_2 \text{ (flüssig)} \ldots + 159400 \text{ cal.}$$

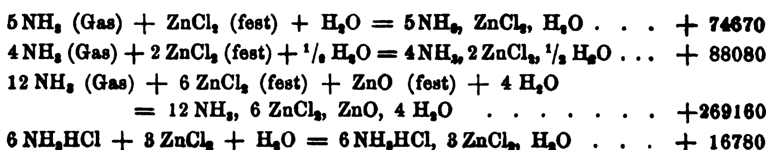
Die *specifische Wärme* zwischen 15 und 130° ist 0,258 und die Verdampfungswärme von 1 Molekül 13160. Somit ergiebt sich :



$$S_2 + O_5 + Cl_2 = S_2O_5Cl_2 \text{ (Gas)} \ldots + 146200 \text{ cal.}$$

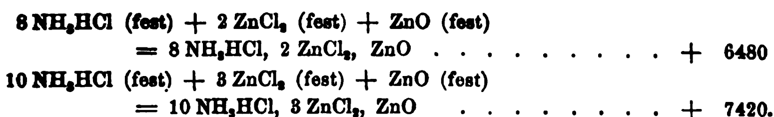
Das Pyrosulfurylchlorid kann sich nicht bilden durch directe Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Sulfurylchlorid, weil diese Reaction für den Gaszustand 10000 cal erfordern würde. Im Gegentheil zersetzt sich dasselbe gegen 250° in Schwefeltrioxyd, Chlor und Schwefeldioxyd.

G. André (1) giebt folgende Bildungswärmen von *ammoniakalischen Zinkchloriden* :



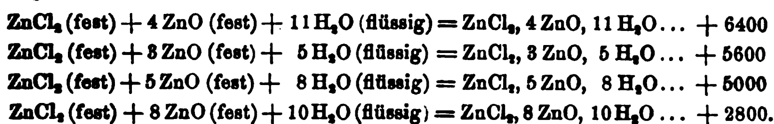
$$5\,NH_3 \text{ (Gas)} + ZnCl_2 \text{ (fest)} + H_2O = 5\,NH_3, ZnCl_2, H_2O \ldots + 74670$$
$$4\,NH_3 \text{ (Gas)} + 2\,ZnCl_2 \text{ (fest)} + {}^1/_2\,H_2O = 4\,NH_3, 2\,ZnCl_2, {}^1/_2\,H_2O \ldots + 88080$$
$$12\,NH_3 \text{ (Gas)} + 6\,ZnCl_2 \text{ (fest)} + ZnO \text{ (fest)} + 4\,H_2O$$
$$= 12\,NH_3, 6\,ZnCl_2, ZnO, 4\,H_2O \ldots\ldots + 269160$$
$$6\,NH_4HCl + 3\,ZnCl_2 + H_2O = 6\,NH_4HCl, 3\,ZnCl_2, H_2O \ldots + 16780$$

(1) Compt. rend. 94, 963.



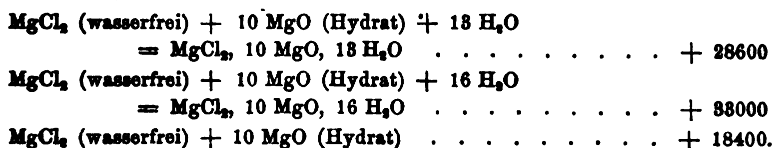
$8\,NH_3HCl$ (fest) + $2\,ZnCl_2$ (fest) + ZnO (fest)
= $8\,NH_3HCl, 2\,ZnCl_2$, ZnO . . . . + 6480
$10\,NH_3HCl$ (fest) + $3\,ZnCl_2$ (fest) + ZnO (fest)
= $10\,NH_3HCl, 3\,ZnCl_2$, ZnO . . . . + 7420.

Derselbe (1) giebt folgende Bildungswärmen von *Zinkoxychloriden* :



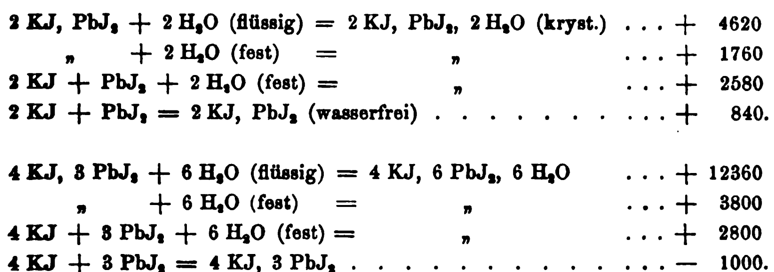
$ZnCl_2$ (fest) + 4 ZnO (fest) + 11 H_2O (flüssig) = $ZnCl_2$, 4 ZnO, 11 H_2O ... + 6400
$ZnCl_2$ (fest) + 3 ZnO (fest) + 5 H_2O (flüssig) = $ZnCl_2$, 3 ZnO, 5 H_2O ... + 5600
$ZnCl_2$ (fest) + 5 ZnO (fest) + 8 H_2O (flüssig) = $ZnCl_2$, 5 ZnO, 8 H_2O ... + 5000
$ZnCl_2$ (fest) + 8 ZnO (fest) + 10 H_2O (flüssig) = $ZnCl_2$, 8 ZnO, 10 H_2O ... + 2800.

Derselbe (2) giebt folgende Bildungswärmen von *Magnesiumoxychlorid* :



$MgCl_2$ (wasserfrei) + 10 MgO (Hydrat) + 13 H_2O
= $MgCl_2$, 10 MgO, 13 H_2O . . . . + 28600
$MgCl_2$ (wasserfrei) + 10 MgO (Hydrat) + 16 H_2O
= $MgCl_2$, 10 MgO, 16 H_2O . . . . + 33000
$MgCl_2$ (wasserfrei) + 10 MgO (Hydrat) . . . . + 18400.

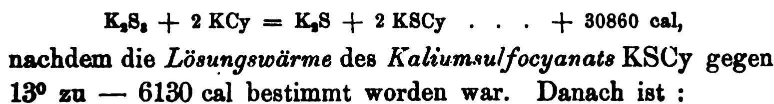
Berthelot (3) hat die Bildungswärme zweier *Bleikaliumjodidsalze* ermittelt, von 2 KJ, PbJ_2, 2 H_2O und von 4 KJ, 3 PbJ_2 :



2 KJ, PbJ_2 + 2 H_2O (flüssig) = 2 KJ, PbJ_2, 2 H_2O (kryst.) . . . + 4620
" + 2 H_2O (fest) = " . . . + 1760
2 KJ + PbJ_2 + 2 H_2O (fest) = " . . . + 2580
2 KJ + PbJ_2 = 2 KJ, PbJ_2 (wasserfrei) . . . . + 840.

4 KJ, 3 PbJ_2 + 6 H_2O (flüssig) = 4 KJ, 6 PbJ_2, 6 H_2O . . . + 12360
" + 6 H_2O (fest) = " . . . + 3800
4 KJ + 3 PbJ_2 + 6 H_2O (fest) = " . . . + 2800
4 KJ + 3 PbJ_2 = 4 KJ, 3 PbJ_2 . . . . — 1000.

Joannis (4) hat die *Bildungswärme* der *Sulfocyansäure* und einiger *Sulfocyanate* bestimmt. Unter besonderen Vorsichtsmafsregeln wurde gefunden :



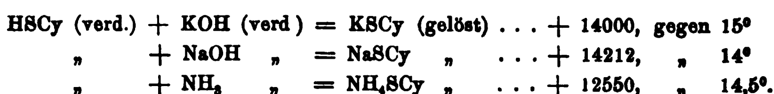
K_2S_2 + 2 KCy = K_2S + 2 KSCy . . . + 30860 cal,

nachdem die *Lösungswärme* des *Kaliumsulfocyanats* KSCy gegen 13° zu — 6130 cal bestimmt worden war. Danach ist :

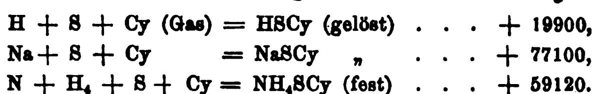
(1) Compt. rend. **94**, 1524. — (2) Compt. rend. **94**, 444. — (3) Compt. rend. **95**, 952. — (4) Compt. rend. **94**, 797.


$K + S + Cy$ (Gas) = $KSCy$ (fest) . . . 87800.

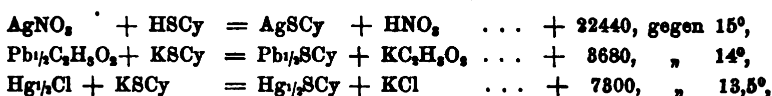
Die aus Quecksilbersulfocyanid durch Schwefelwasserstoff erhaltene Sulfocyansäure ergab folgende *Neutralisationswärmen* :


$HSCy$ (verd.) + KOH (verd.) = $KSCy$ (gelöst) . . . + 14000, gegen 15°
„ + $NaOH$ „ = $NaSCy$ „ . . . + 14212, „ 14°
„ + NH_3 „ = NH_4SCy „ . . . + 12550, „ 14,5°.

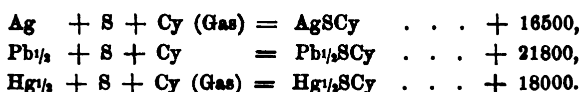
Die *Lösungswärme* des *Ammoniumsulfocyanats* gegen 12° betrug — 5670 cal. Hiernach ergeben sich die *Bildungswärmen* :


$H + S + Cy$ (Gas) = $HSCy$ (gelöst) . . . + 19900,
$Na + S + Cy$ = $NaSCy$ „ . . . + 77100,
$N + H_4 + S + Cy = NH_4SCy$ (fest) . . . + 59120.

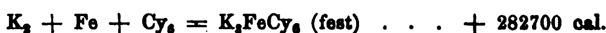
Aus den ferner gemessenen Umsetzungswärmen :


$AgNO_3 + HSCy = AgSCy + HNO_3$ . . . + 22440, gegen 15°,
$Pb_{1/2}C_2H_3O_2 + KSCy = Pb_{1/2}SCy + KC_2H_3O_2$ . . . + 8680, „ 14°,
$Hg_{1/2}Cl + KSCy = Hg_{1/2}SCy + KCl$ . . . + 7800, „ 13,5°,

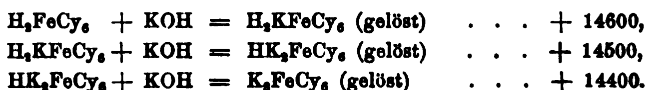
ergeben sich noch folgende *Bildungswärmen* :


$Ag + S + Cy$ (Gas) = $AgSCy$ . . . + 16500,
$Pb_{1/2} + S + Cy = Pb_{1/2}SCy$ . . . + 21800,
$Hg_{1/2} + S + Cy$ (Gas) = $Hg_{1/2}SCy$ . . . + 18000.

Joannis (1) fand die *Bildungswärme* des *Ferricyankaliums* nach verschiedenen Methoden zu :


$K_3 + Fe + Cy_6 = K_3FeCy_6$ (fest) . . . + 282700 cal.

Derselbe (2) bestimmte die *Neutralisationswärme* der *Ferricyanwasserstoffsäure* durch Kali zu 3 . 14400 cal, und zwar indirekt durch Verdrängung aus dem Ferricyankalium durch Schwefelsäure einerseits und durch Weinsäure andererseits und direkt durch Neutralisation eines Gemenges der Säure mit Bromwasserstoff, welches durch Behandlung einer Lösung von Ferrocyanwasserstoff mit Brom erhalten worden war. Die Messungen nach dem letztgenannten Verfahren ergaben :


$H_3FeCy_6 + KOH = H_2KFeCy_6$ (gelöst) . . . + 14600,
$H_2KFeCy_6 + KOH = HK_2FeCy_6$ (gelöst) . . . + 14500,
$HK_2FeCy_6 + KOH = K_3FeCy_6$ (gelöst) . . . + 14400.

(1) Compt. rend. **94**, 449. — (2) Compt. rend. **94**, 581.

Hiernach ist die Ferricyanwasserstoffsäure eine wahre dreibasische Säure, in welcher die 3 Aeq. Base die gleiche Rolle bei der Sättigung spielen. Aus den gegebenen und schon bekannten Zahlen berechnet sich die *Bildungswärme der gelösten Ferricyanwasserstoffsäure* zu :



$H_3 + Fe + Cy_6 = H_3FeCy_6$ (gelöst) . . . + 93600.

Berthelot (1) hat *Quecksilberhaloïddoppelsalze* thermisch untersucht. Die nachfolgende Zusammenstellung enthält die hauptsächlichsten Ergebnisse :

Formel	Lösungswärme	Bildungswärme kryst. Salz	Bildungswärme gelöstes Salz
$2 KCl, HgCl_2$	−15000 bei 14°	+ 3800	+ 780 bei 14°
$2 KCl, HgCl_2, H_2O$	−16600	+ 5400	—
$KCl, HgCl_2$	− 9500	+ 2400	+ 430 bei 14°
$KCl, HgCl_2, H_2O$	−11300	+ 4200	—
$4 KCl, 3 HgCl_2$	−33600	+ 8600	+ 1600 bei 14°
$4 KCl, 3 HgCl_2, 3 H_2O$ . . .	−39200	+ 13800	—
$4 KCl + HgCl_2$	—	—	+ 1220 bei 14°
$KBr, HgBr_2$	− 8900	+ 3100	+ 2750 bei 8°
$KBr, HgBr_2, H_2O$	−12200	+ 6400	—
$2 KBr + HgBr_2$	—	—	+ 5000 bei 8°
$4 KBr + HgBr_2$	—	—	+ 8200 bei 8°
$8 KBr + HgBr_2$	—	—	+ 9600 bei 8°
KJ, HgJ_2 rothes Jodid	—	+ 2100	
KJ, HgJ_2 gelbes Jodid	—	+ 5100	
KJ, HgJ_2, H_2O rothes Jodid	—	+ 2300	
KJ, HgJ_2, H_2O gelbes Jodid	—	+ 5300	
$2 KCy, HgCy_2$	−14000	+ 17600	+12400 bei 14°
$KCy + HgCy_2$	—	—	+ 7100 bei 14°
$KCy + 2 HgCy_2$	—	—	+ 7300 bei 14°
$4 KCy + HgCy_2$	—	—	+12600 bei 14°
$8 KCy + HgCy_2$	—	—	+12800 bei 14°
$HgCl_2 + HgBr_2$	− 6400	fast 0	—
$HgCl_2 + HgJ_2$ rothes HgJ_2	—	„	—
$HgBr_2 + HgJ_2$ rothes HgJ_2	—	„	—
$AgCl_2, HgCy_2$	− 5400	fast 0	+ 400 bei 14°
$KJ, HgCy_2$	−12000 bei 14°	+ 6500	+ 2700 bei 14°
$KJ, HgCy_2, 1/4 H_2O$ . . .	−12400	+ 6900	—
$KJ + 2 HgCy_2$	—	—	+ 3000 bei 14°
$2 KJ + HgCy_2$	—	—	+ 3800 bei 14°
$4 KJ + HgCy_2$	—	—	+ 4600 bei 14°
$8 KJ + HgCy_2$	—	—	+ 5000 bei 14°

(1) Ann. chim. phys. [5] **29**, 201 bis 231; Compt. rend. **94**, 380, 482, 549, 608.

Formel	Lösungswärme	Bildungswärme kryst. Salz	Bildungswärme gelöstes Salz
{ KBr, $HgCy_2$	—11900 bei 9°	+ 8900	+ 500 bei 9°
{ KBr, $HgCy_2$, $^3/_2$ H_2O . . .	—12700	+ 4700	—
KBr + 2 $HgCy_2$	—	—	+ 590 bei 9°
2 KBr + $HgCy_2$	—	—	+ 800 bei 9°
4 KBr + $HgCy_2$	—	—	+ 1400 bei 9°
8 KBr + $HgCy_2$	—	—	+ 2000 bei 9°
{ KCl, $HgCy_2$	— 9000 bei 9°	+ 1600	+ 150 bei 9°
{ KCl, $HgCy_2$, H_2O	—10400 bei 14°	+ 3000	—
KCl + 2 $HgCy_2$	—	—	+ 200 bei 9°
2 KCl + $HgCy_2$	—	—	+ 240 bei 9°
4 KCl + $HgCy_2$	—	—	+ 520 bei 9°
8 KCl + $HgCy_2$	—	—	+ 640 bei 9°

Berthelot (1) hat die *sauern Quecksilberhaloïdsalze* thermisch untersucht :

HgJ_2 (fest) + 4 HJ (1 Aeq. in 2 l) bei 10° . . . + 5600
HgJ_2 „ + 8 HJ „ . . . + 5800
HgJ_2 „ + 4 HJ (1 Aeq. in 4 l) bei 10° . . . + 5540

$HgBr_2$ (kryst.) + 4 HBr (1 Aeq. in 2 l) bei 11° . . + 3000
„ +12 HBr „ . . + 3000
$HgBr_2$ (1 Aeq. in 40 l) + 4 HBr „ . . + 5400
„ + 2 HBr „ . . + 3400

$HgCl_2$ (1 Aeq. in 4 l) + 2 HCl (1 Aeq. in 2 l) bei 9° . . + 1000
$HgCy_2$ (1 Aeq. in 4 l) + 2 HCy (1 Aeq. in 2 l) bei 10,8° . . + 40
$HgCy_2$ (gelöst) + 2 KCy (gelöst) . . . . +12400.

Berthelot (2) theilt die *Neutralisationswärmen* der *Wasserstoffsäuren* durch die *Oxyde des Quecksilbers und des Kaliums mit :*

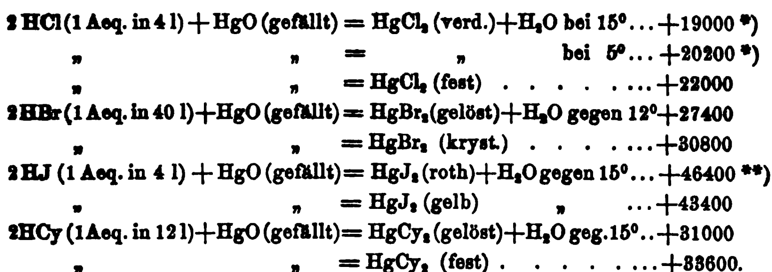
2 HCl (1 Aeq. in 4 l) + K_2O (1 Aeq. in 2 l) = 2 KCl (verd.) + H_2O bei 18° . . +27200
„ „ „ bei 8° . . +28000.

Für *Kaliumbromid* und *-Jodid* ergeben sich nahezu die gleichen Werthe :

2 HCy (1 Aeq. in 2 l) + K_2O (1 Aeq. in 2 l) = 2 KCy (verd.) + H_2O gegen 15° . . +5920.

(1) Ann. chim. phys. [5] **29**, 281 bis 284; Compt. rend. **94**, 606. — (2) Compt. rend. **94**, 604; Ann. chim. phys. [5] **29**, 234 bis 239.

Die *Bildung der krystallisirten Salze* aus gelösten Säuren und Basen entwickelt bei 18^0 für 2 KCl . . . + 36000, für 2 KBr . . . 37600, für 2 KJ . . . + 37600, für 2 KCy . . . 11600 cal.



$2\,HCl$ (1 Aeq. in 4 l) + HgO (gefällt) = $HgCl_2$ (verd.) + H_2O bei 15^0 . . . + 19000 *)

„ „ = „ bei 5^0 . . . + 20200 *)

„ „ = $HgCl_2$ (fest) . . . . + 22000

$2\,HBr$ (1 Aeq. in 40 l) + HgO (gefällt) = $HgBr_2$ (gelöst) + H_2O gegen 12^0 + 27400

„ „ = $HgBr_2$ (kryst.) . . . . + 30800

$2\,HJ$ (1 Aeq. in 4 l) + HgO (gefällt) = HgJ_2 (roth) + H_2O gegen 15^0 . . . + 46400 **)

„ „ = HgJ_2 (gelb) „ . . . + 43400

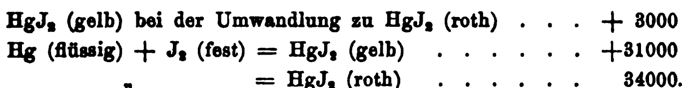
$2\,HCy$ (1 Aeq. in 12 l) + HgO (gefällt) = $HgCy_2$ (gelöst) + H_2O geg. 15^0 . . + 31000

„ „ = $HgCy_2$ (fest) . . . . + 33600.

*) Diese Werthe sind nicht direct gemessen, sondern aus der Wärmeentwickelung bei der Fällung von Quecksilberchlorid durch Kali abgeleitet worden.

**) Aus der Wärmeentwickelung bei der Fällung des Quecksilberchlorids durch Kaliumjodid abgeleitet.

Berthelot's (1) thermische Untersuchungen der *Isomerie des Quecksilberjodids* liefern folgendes Ergebnifs :



HgJ_2 (gelb) bei der Umwandlung zu HgJ_2 (roth) . . . + 3000

Hg (flüssig) + J_2 (fest) = HgJ_2 (gelb) . . . . . . + 31000

„ = HgJ_2 (roth) . . . . . . 34000.

Auch die *Doppelzersetzungen der Quecksilberhaloïdsalze* hat Berthelot (2) thermisch untersucht. Derselbe sucht durch sehr zahlreiche Versuchsergebnisse festzustellen, dafs die Reactionen unveränderlich gemäfs dem Grundsatz der gröfsten Arbeit verlaufen, vorausgesetzt dafs man der Existenz von Doppelsalzen und von sauren Salzen Rechnung trägt sowie dem Grade ihrer Beständigkeit in wässerigen Lösungen. Es werden behandelt : im ersten Abschnitt die *Cyanide und Chloride*, und zwar wird erstens jede von zwei Säuren dem neutralen Quecksilbersalz der anderen Säure dargeboten und zweitens das Alkalisalz der einen Säure dem Quecksilbersalz der anderen unter Veränderung der Mengenverhältnisse; im zweiten Abschnitt die *Cyanide und Bromide*, und zwar wiederum die

(1) Ann. chim. phys. [5] **29**, 239 bis 241. — (2) Ann. chim. phys. [5] **29**, 249 bis 271; Compt. rend. **94**, 677, 760.

reciproke Einwirkung erstens der Säuren und zweitens der Salze; im dritten Abschnitt die *Cyanide und Jodide*, und zwar erstens die reciproke Einwirkung der Säuren und zweitens diejenige der Salze, wobei im letzteren Falle sich je nach den Mengenverhältnissen interessante Fälle ergeben in Folge der Existenz von Doppel- und Tripelsalzen, deren Prüfung früher (1) statthatte; im vierten Abschnitt die *Bromide und Chloride*, und zwar erstens die reciproke Einwirkung der Säuren und zweitens diejenige der Salze; im fünften Abschnitt in gleicher Weise die *Bromide und Jodide*; im sechsten die *Jodide und Chloride*. Aus den allgemeinen Schlufsfolgerungen seien folgende Sätze hervorgehoben : Kommt ein Quecksilberhaloïdsalz mit einer Wasserstoffsäure zusammen, so vereinigt sich diejenige Säure, welche am meisten Wärme entbindet, vorwiegend mit dem Quecksilberoxyd, mögen die Körper gelöst bleiben oder sich unlösliche Salze bilden; diese Reaction ist vollständig, wenn sich nicht secundäre Verbindungen bilden wie saure Salze, Säurehydrate, Doppelsalze; dagegen findet eine Theilung statt, wenn die Bildungswärme der secundären Verbindungen den Unterschied der Neutralisationswärmen übersteigt. Kommt ein Quecksilberhaloïdsalz mit einem Alkalihaloïdsalz zusammen, so regeln sich die Reactionen in entsprechender Weise.

Berthelot (2) hat auch die gegenseitige Verdrängung weiterer combinirter *Säuren* vom *Quecksilberoxyd* thermisch geprüft, nämlich *Essigsäure, Oxalsäure, Chlorwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure.* Zunächst fand Er folgende *Neutralisationswärmen* :

	gelöstes Salz	festes Salz
2 $C_2H_4O_2$ (1 Aeq. in 4 l) + HgO, gegen 5°	+ 6000	+ 9200
$C_2H_2O_4$ (90 g in 8 l) + HgO, gegen 5°		+ 14200
2 HCl (1 Aeq. in 4 l) + HgO, gegen 5°	+20400	+ 23400
2 HCy (1 Aeq. in 4 l) + HgO, gegen 15°	+31000	+ 34000.

Unter Zugrundelegung dieser Neutralisationswärmen findet Berthelot durch weitere thermische Beobachtungen, dafs die

(1) Dieser JB. S. 129. — (2) Compt. rend. **94**, 1672.

Essigsäure durch Chlorwasserstoffsäure völlig verdrängt wird und ebenso die Oxalsäure, im Einklang damit, dafs Quecksilberchlorid durch Oxalsäure nicht gefällt, sondern im Gegentheil Quecksilberoxalat vollständig durch Chlorwasserstoff gelöst wird; dafs Oxalsäure das Acetat in ausfallendes Oxalat verwandelt; dafs Cyanwasserstoff die Essigsäure verdrängt, desgleichen die Oxalsäure unter Lösung des Quecksilberoxalats, wobei jedoch eine sehr geringe Menge reducirten Quecksilbers sich bildet, und auch die Chlorwasserstoffsäure. Die thermischen Erscheinungen bei dem Zusammenkommen von Acetaten und Chloriden oder Oxalaten und Chloriden des Quecksilbers und des Kaliums werden durch die wenigstens theilweise Bildung von Doppelsalzen erklärt.

Joannis (1) hat die nachstehenden *Bildungswärmen* der hauptsächlichsten *Palladiumverbindungen* gefunden :

$Pd + Br_2$ (flüssig) = $PdBr_2$ (fest)	+ 24880
$Pd + Br_2$ (Gas) = „	+ 32880
$PdBr_2$ (fest) + 2 KBr (gelöst) = $PdBr_2$, 2 KBr (fest)	+ 15320
„ = $PdBr_2$, 2 KBr (gelöst)	+ 2840
$Pd + O = PdO$ (gefällt)	+ 20000
$Pd + Cy_2$ (Gas) = $PdCy_2$ (gefällt)	+ 23600
$Pd + J_2$ (fest) = PdJ_2 (gefällt)	+ 13400
$Pd + J_2$ (Gas) = „	+ 24000
$Pd + Cl_2 = PdCl_2$ (fest)	+ 40480
$PdCl_2$ (fest) + 2 KCl (gelöst = $PdCl_2$, 2 KCl (fest)	+ 9320
„ = $PdCl_2$, 2 KCl (gelöst)	+ 4720.

Aus diesen Zahlen leiten sich folgende Neutralisationswärmen für die unlöslichen Salze ab :

PdO (gefällt) + 2 HCl (verd.) = $PdCl_2$ (gefällt) + H_2O . . .	+ 10800
„ + 2 HBr (verd.) = $PdBr_2$ (gefällt) + H_2O . . .	+ 14800
„ + 2 HJ (verd.) = PdJ_2 (gefällt) + H_2O . . .	+ 35800
„ + 2 HCy (verd.) = $PdCy_2$ (gefällt) + H_2O . . .	+ 44800.

Demgemäfs zersetzt die Cyanwasserstoffsäure nicht nur das Palladium-Chlorür und -Bromür in ihren Lösungen in den entsprechenden Kaliumsalzen, sondern auch das gefällte Palladium-

(1) Compt. rend. 95, 295.

jodür. Das Kaliumcyanid mufs wegen seiner eigenen geringen Neutralisationswärme die Palladiumsalze fällen.

D. Tommasi (1) hat folgende *Beziehung* zwischen den gegebenen *thermischen Werthen* gefunden : Wenn ein gewisses Metall an die Stelle eines nämlichen anderen in Salzlösungen tritt, so ist die Wärmeentwickelung stets dieselbe, unabhängig von der Natur der Säure. Hiernach lassen sich die Verbindungswärmen der löslichen Salze ableiten. F. Le Blanc (2) macht darauf aufmerksam, dafs schon Andrews 1845 und Favre und Silbermann (3) entsprechende Sätze ausgesprochen haben. Doch seien die betreffenden Beziehungen nicht anwendbar, wenn es sich um schwache Säuren handele. Hiergegen behauptet Tommasi (4) die Allgemeingiltigkeit des Gesetzes, soweit die Verbindung wirklich in Lösung existire und nicht theilweise dissociirt sei.

Die Abhandlung von J. W. Brühl (5) über den Zusammenhang zwischen *thermischen* und *optischen* Eigenschaften *flüssiger organischer Verbindungen* ist auch in einem anderen Journal (6) abgedruckt. — Rücksichtlich der mathematischen Entwickelungen Brühl's macht Wiedemann (7) einige Bemerkungen.

H. Helmholtz (8) scheint es unzweifelhaft, dafs auch bei den *chemischen Vorgängen* die Scheidung zwischen dem freier Verwandlung in andere Arbeitsformen fähigen Theile ihrer Verwandtschaftskräfte, der *freien Energie*, und dem nur als Wärme erzeugbaren Theile, der *gebundenen Energie*, vorgenommen werden mufs. Er thut dar, dafs die aus dem Ruhezustande und bei constant gehaltener gleichmäfsiger Temperatur des Systems von selbst eintretenden und ohne Hülfe einer äufseren Arbeitskraft fortgehenden Processe nur in solcher Richtung vorgehen können, dafs die freie Energie abnimmt. In diese Kate-

(1) Compt. rend. **95**, 287 bis 290. — (2) Compt. rend. **95**, 388. — (3) JB. f. 1853, 18. — (4) Compt. rend. **95**, 453. — (5) JB. f. 1881, 1108. — (6) Ann. Chem. **211**, 121. — (7) Ber. 1882, 467. — (8) Berl. Acad. Ber. 1882, 22 bis 39, 825 bis 836.

gorie werden auch die bei constant erhaltener Temperatur von selbst eintretenden und fortschreitenden chemischen Processe zu rechnen sein. Unter Voraussetzung unbeschränkter Giltigkeit des Clausius'schen (1) Gesetzes würden es also die Werthe der freien Energie, nicht die der durch Wärmeentwickelung sich kund gebenden gesammten Energie sein, die darüber entscheiden, in welchem Sinne die chemische Verwandtschaft thätig werden kann. Die Berechnung der freien Energie läfst sich der Regel nach nur bei solchen Veränderungen ausführen, die im Sinne der thermodynamischen Betrachtungen vollkommen reversibel sind. Diefs ist der Fall bei vielen Lösungen und Mischungen, die innerhalb gewisser Grenzen nach beliebigen Verhältnissen hergestellt werden können. Auf solche beziehen sich z. B. die von Kirchhoff (2) über Lösungen von Salzen und Gasen angestellten Untersuchungen. Für die nach festen Aequivalenten geschlossenen chemischen Verbindungen im engeren Sinne dagegen bilden die elektrolytischen Processe zwischen unpolarisirten Elektroden einen wichtigen Fall reversibler Vorgänge. In der That ist Helmholtz selbst durch die Frage nach dem Zusammenhange zwischen der elektromotorischen Kraft solcher Ketten und den chemischen Veränderungen, die in ihnen vorgehen, zu dem Begriffe der freien *chemischen Energie* geführt worden. Denn auch hier drängen sich Fragen auf wie die, ob und wann die latente Wärme der bei der Wasserzersetzung sich entwickelnden Gase, oder die durch Auskrystallisiren eines bei der Elektrolyse erzeugten Salzes freigewordene Wärme auf die elektromotorische Kraft Einfluls habe oder nicht. Die von Ihm (3) gemachte Mittheilung über galvanische Ströme verursacht durch Concentrationsunterschiede falle schon in dieses Gebiet hinein. Helmholtz betrachtet nun in Seinen näheren mathematischen Entwickelungen die Vorgänge in einem

(1) JB. f. 1870, 76; f. 1871, 63; f. 1872, 60, 61; f. 1873, 51, 115; f. 1874, 60. — (2) In den im JB. f. 1858, 47 angeführten Abhandlungen in Ann. Phys. [1] **103**, 177, 206; **104**, 612. — (3) JB. f. 1877, 153.

constanten galvanischen Elemente, welche bei verschwindend kleiner Stromintensität vor sich gehen (wobei die dem Widerstand und dem Quadrat dieser Intensität proportionale Wärmeentwickelung im Schliefsungsdrahte als verschwindende Gröfsen zweiter Ordnung vernachlässigt werden), da dieselben vollkommen reversible Processe sind und den thermodynamischen Gesetzen der reversiblen Processe unterliegen müssen. Bei dieser Gelegenheit giebt Derselbe die Discussion einer etwas verallgemeinerten Form der allgemeinen Principien der *Thermodynamik* und eine dem Gegenstand mehr angepafste Ausdrucksweise. Er erörtert in diesem Sinne den Begriff der freien Energie, drückt durch diese die Arbeitsleistungen aus, behandelt die Bedingung des Gleichgewichts und Richtung der von selbst eintretenden Aenderungen und sucht die so aus dem zweiten Axiom der mechanischen Wärmetheorie hergeleiteten Theoreme an geeigneten Beispielen genauer quantitativ experimentell zu prüfen, indem Er für die betreffenden Versuche Chlorzink-Kalomel-Elemente anwendet, also galvanische Elemente mit einer Flüssigkeit (Chlorzinklösung mit 5 bis 10 Proc. Salz) und einer unlöslichen depolarisirenden Substanz (Kalomel) neben Zink und Quecksilber. Es ergiebt sich, dafs der von den Concentrationsunterschieden abhängige Theil der elektromotorischen Kraft fast gar nicht mit der Temperatur sich ändert. Die elektromotorische Kraft zwischen den Metallen aber nimmt bei der Erwärmung zu, d. h. die Kalomelkette gehört zu den Wärme bindenden Ketten, die zum Theil auf Kosten der thermometrischen Wärme der umgebenden Körper arbeiten. Ein bemerkenswerther Zug in den beobachteten Vorgängen scheine darin zu liegen, dafs die Anziehung des Wassers zu dem zu lösenden Salze einen so grofsen Theil der wirksamen chemischen Kräfte zwischen den sich gegenseitig verdrängenden Elementen (Zink und Quecksilber) ausmachen kann.

Elektrisch-chemische Untersuchungen.

F. Schulze-Berge (1) verwahrt sich gegen die Ausführungen F. Exner's (2), den *Volta'schen Fundamentalversuch* betreffend, welche gegen Seine früheren Untersuchungen (3) gerichtet sind, und führt die Gründe aus, welche Ihn und andere Physiker zur Aufrechterhaltung der sogenannten *Contacttheorie* bestimmen.

S. H. Freemann (4) stellte Untersuchungen *über die Frage nach der Elektricitätserregung bei der Verdunstung* verschiedener Flüssigkeiten (*Wasser*, *Alkohol*, *Kupfersulfat*lösung und *Kochsalz*lösung) an, indem Er die Ladung eines flachen Metallgefäſses, aus welchem die Flüssigkeiten verdunsteten, an einem Quadrantelektrometer beobachtete und dieselben mit der freien Spannung eines Daniell'schen Elementes verglich. Die Ladungen waren so klein, daſs die Elektricitätserregung durch die Verdunstung kaum als nachgewiesen zu betrachten ist. Uebrigens bemerkt G. Wiedemann (5) : „Der Verf. erklärt die früheren Arbeiten in diesem Gebiet, auſser denen von Pouillet sowie Tait und Wanklyn als ‚of little value', ohne sie, auſser denen von Volta und Saussure, zu citiren. Bekanntlich ist die betreffende Frage bereits vor fast 30 Jahren durch die gründlichen Untersuchungen von Reich, Rieſs, Gangain, Rijke (6) in gleicher Weise völlig erledigt worden".

Aus Versuchen von L. J. Blake (7) geht hervor, daſs bei ruhigem Verdampfen aus elektrisirtem *Wasser* oder wässerigen Lösungen (von Schwefelsäure, Chlornatrium) oder Seewasser, keine Convection der *Elektricität* stattfindet.

C. G. Knott (8) stellte Untersnchungen über die *Contactelektricität verschieden warmer Metalle* an. Die untere Platte wurde durch die Grundfläche eines isolirten cylindrischen

(1) Ann. Phys. [2] **15**, 440. — (2) JB. f. 1881, 89. — (3) JB. f. 1881, 91. — (4) Sill. Am. J. [3] **23**, 428; Phil. Mag. [5] **13**, 398. — (5) Ann. Phys. Beibl. **6**, 884. — (6) JB. f. 1856, 211. — (7) Berl. Acad. Ber. 1882, 635. — (8) Ann. Phys. Beibl. **6**, 498.

Gefäſses gebildet, welches durch Wasser erwärmt wurde; die obere Platte hatte dieselben Gröſsen wie die untere, 128 bis 131 mm im Durchmesser, und wurde mittelst einer Führung bei der Hebung und Senkung der unteren parallel erhalten. Beide Platten waren mit einem Quadrantelektrometer verbunden. Bei nur momentaner Berührung der Platten zeigte sich heiſses *Eisen* stark negativ gegen kaltes und die Potentialdifferenz stieg mit dem Temperaturunterschiede. Die Potentialdifferenz Eisen-*Kupfer* sank dagegen bei steigender Temperaturdifferenz, während die Potentialdifferenz Eisen-*Zink* unter denselben Verhältnissen ebenfalls abnahm. Mit *Zinn* ergaben sich keine sicheren Resultate. Die Potentialdifferenz für die Temperaturdifferenz 1° ergab sich im Mittel bei heiſsem und kaltem Zink gleich — 0,0028 Daniell, bei Eisen gleich — 0,002 D., bei Kupfer gleich — 0,001 D., bei Zinn gleich — 0,001 D. Der Einfluſs dauernder Oberflächenveränderungen der Metalle durch Oxydation u. s. w. konnte natürlicherweise bei der Untersuchung nicht ausgeschlossen werden.

J. Elster und H. Geitel (1) haben zahlreiche Beobachtungen über die *Elektricität der Flamme* geliefert und dieselbe zum erstenmale exacten Messungen unterworfen. Die wichtigsten Versuchsresultate, welche mit einem besonders construirten Bunsen'schen Brenner erhalten wurden, sind folgende: 1) Die Flamme zeigt keine Längspolarisation, wenn die als Elektroden dienenden Drähte gleichmäſsig in dieselbe eingetaucht werden; 2) die Flamme erscheint im Querschnitt stark elektrisch polarisirt, und zwar zeigt sich die in der die Flamme unmittelbar umhüllenden Luftschicht befindliche Elektrode stets positiv gegen die Elektrode in der Flamme; 3) die elektromotorische Kraft ist unabhängig von der Gröſse der Flamme; 4) sie ist dagegen abhängig von der Natur der als Elektroden benutzten Metalle und der Natur der verbrennenden Gase; 5) Flammen lassen sich nach Art der galvanischen Elemente zu einer „Flammenbatterie" vereinigen. Da Platindrähte, welche

(1) Ann. Phys. [2] **16**, 193, 711; Phil. Mag. [5] **14**, 161.

durch eine heiſse Luftschicht getrennt sind, ein thermoëlektrisches Verhalten zeigen, schlieſsen die Beobachter, daſs eine Flamme, die umhüllende Luftschicht und die eingeführten Elektroden eine Kette bilden, deren elektromotorische Kraft zum Theil thermoëlektrischen, zum Theil elektrolytischen Ursprungs ist.

R. Colley (1) giebt durch den Nachweis einer *diëlektrischen Polarisation in Elektrolyten* eine neue Bestätigung für die von Faraday und Maxwell vertretene Idee, daſs durch die Einwirkung einer elektromotorischen Kraft auf jeden Körper, welcher kein absoluter Isolator ist, sowohl eine elektrische Leitung als auch eine elektrische Spannung hervorgebracht wird. Aus den untersuchten Körpern *(Benzol*, zwei Destillationsproducte des käuflichen *Benzins*, *Petroleum*, *Baumöl*, *Oelsäure*, Lösungen von *Eisenchlorid* und *ölsaurem Blei* in Benzol, Aether) und einem System von drei parallel über einander gelagerten versilberten Glasplatten wurde ein Condensator gebildet, indem die Flüssigkeit in eine Kupferwanne gefüllt und das Plattensystem hineingetaucht wurde. Zur Ladung dieses Condensators diente eine Kette von 48 Chromsäureelementen. Die Versuchsanordnung, deren sich Colley bediente, gestattete, an einem Wiedemann'schen Galvanometer sowohl die durch momentanen Stromschluſs hervorgebrachte Entladung, als auch die übrigbleibende Elektricitätsmenge, den „nachbleibenden Strom“ zu beobachten. Diese Methode der Beobachtung lieſs für die meisten der verwendeten Flüssigkeiten den doppelten Charakter eines Diëlektricums und eines Elektrolyts deutlich nachweisen; die abgeleiteten Diëlektricitätsconstanten können indessen auf Zuverlässigkeit keinen Anspruch erheben *(Els.)*.

Jamin und G. Maneuvrier (2) theilen Beobachtungen über den *elektrischen Lichtbogen in Schwefelkohlenstoffdampf* mit. Man erhält bei 50 bis 60 mm Druck einen viel glänzenderen Bogen als gewöhnlich, hufeisenförmig 5 bis 6 cm hoch und von einer langen, vertical aufsteigenden Flamme umgeben. Das Licht ist blaſsgrün und sein Glanz vermehrt sich noch bei Zu-

(1) Ann. Phys. [2] **15**, 94. — (2) Compt. rend. **95**, 6.

nahme des Drucks. Wenn die Luft nicht ganz entfernt war oder der Apparat nicht gut schliefst, verbrennt der Schwefelkohlenstoff unvollständig, eine Wolke von Schwefel erfüllt die Glocke und setzt sich auf den Wänden ab; bei vollständiger Entfernung der Luft bildet sich diese Wolke nicht; ein schwarzer, flüchtiger Absatz erscheint auf den Wänden, dessen Geruch an den des Schwefels erinnert.

P. Hautefeuille und J. Chappuis (1) haben einen periodischen *Rückgang in der Ueberführung des Sauerstoffs in Ozon* durch elektrische Ausströmungen beobachtet, der bei einer gewissen Verdünnung (50 mm Druck ungefähr) eintritt und den Sie auf die Erhöhung der Temperatur durch die elektrischen Entladungen und die Zersetzung des Ozons selbst zurückführen.

G. Scrivanow (2) beschreibt ein neues *galvanisches Element*. Auf eine paraffinirte Kohlenplatte wird eine Schicht von einem gleichmäfsigen Brei von zehn Gewichtstheilen Ammonium-Quecksilberchlorid, drei Gewichtstheilen Chlornatrium und $^1/_4$ Gewichtstheil Chlorsilber mit einer schwach sauren 80 procentigen Lösung von Zinkchlorür; etwa 1 bis 2 mm hoch aufgetragen und mit fünf bis sechs Lagen Filtrirpapier bedeckt, welches mit einer Lösung von gleichen Theilen Chlorzink und Chlornatrium getränkt ist, und dessen Kanten an der Kohlenplatte mittelst Paraffin angeklebt werden. Auf das Papier wird eine Zinkplatte gelegt. Die elektromotorische Kraft ist gleich 1,3 Volt. An der Zinkplatte scheidet sich Chlorzink-Chlorammonium und etwas Zinkoxychlorid aus, an der Kohlenplatte ein Amalgam von Quecksilber und sehr wenig Silber. Das Chlornatrium und Chlorsilber sollen die Bildung von Quecksilberchlorür verhindern.

Brard (3) variirt eine von Becquerel herrührende Beobachtung (übrigens hat schon Faraday Aehnliches gefunden), dafs *elektrische Ströme zwischen geschmolzenen Nitraten und*

(1) Compt. rend. **94**, 646. — (2) Ann. Phys. Beibl. **6**, 886. — (3) Compt. rend. **95**, 890, 1158.

glühender Kohle entstehen, auf verschiedene Weise und benutzt dieselbe zur Construction eines *Elementes*.

A. König (1) berichtet *über die Ersetzung der Salpetersäure in galvanischen Elementen durch Wasserstoffsuperoxyd*, welche Landolt in Vorschlag gebracht hat. Die benutzte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd in Wasser zeigte nach Landolt's Analyse 2,25 Proc. Gehalt. Die elektromotorische Kraft Grove'scher und Bunsen'scher Elemente sank durch die Ersetzung nicht allzu bedeutend; die Elemente zeigten aber ohne Ansäuerung der Lösung einen vier- bis fünffachen Widerstand; durch Ansäuerung kann der Widerstand zwar leicht vermindert werden, aber dann verliert die theure Lösung ihren Gehalt an H_2O_2 sehr schnell. Da ferner der Gehalt an H_2O_2 auch ohne Ansäuerung bald erheblich verringert wird, ist der Landolt'sche Vorschlag wegen der Kostspieligkeit nicht zu empfehlen.

B. J. Goossens (2) zeigte, daſs die *metallische galvanische Kette* von Perry und Ayrton (3) als eine *Thermosäule* zu betrachten ist, indem Er das Quecksilber in ein U-förmiges Rohr, welches sich an beiden Seiten nach oben zu einem gröſseren Gefäſs erweiterte, einfüllte, an der einen Seite das Platin-, an der anderen Seite das Magnesiumplättchen eintauchte und gleichzeitig die beiden Löthstellen eines Thermoëlementes in die Nähe der Magnesium- resp. Platinplatte brachte, so daſs bei Gebrauch einer Wippe kurz hinter einander an einem Thomson'schen Spiegelgalvanometer die elektromotorische Kraft der Perry-Ayrton'schen Kette beobachtet und eine vermuthete Erwärmung in der Nähe des Magnesiumplättchens constatirt werden konnte. Die Galvanometerausschläge zeigten, daſs der Strom in einer Temperaturerhöhung bei der Bildung des *Magnesiumamalgams* seinen Ursprung findet. — Ebenso weisen H. Haga's (4) Untersuchungen *über Amalgamationsströme* für die Combination Zn–Hg–Fe nach, daſs die Ströme, welche man

(1) Ann. Phys. [2] **17**, 347. — (2) Ann. Phys. [2] **16**, 551. — (3) JB. f. 1878, 133. — (4) Ann. Phys. [2] **17**, 897.

beim Eintauchen von Metallen in Quecksilber beobachtet, lediglich die durch die bei der Amalgamation stattfindenden Temperaturerhöhungen bedingten Thermoströme sind.

E. Kittler (1) untersuchte die *elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes* Zn, H_2SO_4, $CuSO_4$, Cu und fand, dafs dieselbe mit dem Procentgehalt der Säure zunimmt; sie erreicht ein Maximum, das bei Anwendung concentrirter oder verdünnter Kupfervitriollösungen an der gleichen Stelle, nämlich für 25- bis 30procentige Schwefelsäure eintritt; bei weiterem Gehalt von Schwefelsäurehydrat nimmt die freie Spannung wieder ab. Bezüglich der Aenderung der elektromotorischen Kraft mit der Concentration der Kupfervitriollösung bei gleichbleibender Schwefelsäure ergab sich, dafs die elektromotorische Kraft bei Anwendung stärkerer Säuren mit der Verdünnung der Vitriollösung wächst, bei sehr schwachen Säuren dagegen mit der zunehmenden Verdünnung abnimmt. Bei längerer Zusammensetzung der Elemente erfolgt stets eine Verminderung der elektromotorischen Kraft, und zwar um so schneller, je verdünnter die Kupfersulfatlösung und je stärker die Säure ist.

In einer Fortsetzung der S. 8 f. besprochenen Versuche hat C. R. A. Wright (2) unter Anderem mitgetheilt, dafs die *elektromotorische Kraft* galvanischer Combinationen sich berechnen lasse aus der *Wärmewirkung*, welche durch den chemischen Procefs in der Zelle stattfindet. Zink-Cadmium- oder Cadmium-Kupfer-Ketten äufsern, wenn die Metalle nicht amalgamirt sind, eine elektromotorische Kraft, welcher (auch nach der Berechnung) circa 0,36 beziehungsweise 0,75 Volt entspricht. Die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elements (Zink-Kupfer) ist dem Werthe für Zink-Cadmium ähnlich, dagegen giebt die Berechnung für die Zink-Silber-, Cadmium-Silber- und Kupfer-Silber-Ketten geringere Werthe. Zum

(1) Ann. Phys. [2] **17**, 865 (aus Münch. Acad. Ber. 1882, Heft 4). — (2) Phil. Mag. [5] **14**, 188.

Vergleich müssen die Lösungen, in welchen die Elemente sich befinden, molekulare Stärke haben.

F. Braun (1) sucht in einer umfangreichen experimentellen Arbeit über die *Elektricitätsentwickelung als Aequivalent chemischer Processe* die Frage zu entscheiden, ob bei galvanischen Ketten die gesammte Wärmetönung (Verbindungswärme, chemische Energie), welche den in der Kette vor sich gehenden chemischen Processen entspricht, in die Arbeitsform des elektrischen Stromes überzuführen ist, wie W. Thomson (2) aus theoretischen Deductionen gefolgert hat, oder ob nur ein Bruchtheil der chemischen Energie in elektrische verwandelbar ist. Nach der Thomson'schen Annahme kann die elektromotorische Kraft beispielsweise des Daniell'schen Elementes gemessen werden durch die Wärmetönung D = (Zn, O, SO_3 aq) — (Cu, O, SO_3 aq), während Braun zeigen will, daſs trotz der scheinbaren Bestätigung dieser Folgerung durch Joule und J. Thomsen die in elektrischen Strom übergehende Wärmetönung einer Zahlengleichung D = x (Zn, O, SO_3 aq) — y(Cu, O, SO_3 aq) entspricht, in welcher x und y kleiner als 1 sind, und daſs eine entsprechende Gleichung für jede Zusammensetzung der Kette besteht. Um diesen Nachweis zu führen beobachtete Braun die elektromotorische Kraft einer groſsen Anzahl von Ketten sowohl im geschlossenen Stromkreise mit einem Wiedemann'schen oder Siemens'schen Galvanometer, als auch im offenen Stromkreise mit einem Thomson'schen Elektrometer und verglich die erhaltenen Werthe mit denjenigen, welche sich aus den meist nach J. Thomsen'schen Angaben berechneten Wärmetönungen ergaben, wenn die Annahmen Thomson's als richtig vorausgesetzt wurden. Auf diese Weise fand Braun, daſs bei sehr vielen Ketten die beobachteten elektromotorischen Kräfte erheblich kleiner sind als die berechneten. Die Combinationen von den Sulfaten des Zn, Cd, Cu mit Silbersulfat lieferten beispielsweise folgende Werthe der elektromotorischen Kraft :

(1) Ann. Phys. [2] 16, 561. — (2) JB. f. 1852, 42.

	beobachtet	berechnet	Differenz
Zn | $ZnSO_4$ | Ag_2SO_4 | Ag	137,4	171,2	— 34,4
Cd | $CdSO_4$ | Ag_2SO_4 | Ag	103,5	138,2	— 34,7
Cu | $CuSO_4$ | Ag_2SO_4 | Ag	33,6	71,2	— 37,6.

Bei den Ketten Zn | $ZnSO_4$ | $CuSO_4$ | Cu; Zn | $ZnSO_4$ | $CdSO_4$ | Cd besteht zwischen hinreichend bestätigten Beobachtungen und der Thomson'schen Theorie eine nahezu absolute Uebereinstimmung. Braun erklärt dieselbe dennoch als scheinbar, da die Messungen sich auf die amalgamirten Metalle Zn und Cd und auf concentrirte Lösungen beziehen, während die in Rechnung gezogenen Wärmetönungen reine Metalle und sehr verdünnte Lösungen voraussetzen. Endlich constatirt Braun, daſs eine Anzahl von Ketten ($CdSO_4$ | $FeSO_4$; $ZnSO_4$ | $FeSO_4$; PbAc. | CuAc. u. a.) eine gröſsere elektromotorische Kraft zeigen, als nach der Berechnung derselben aus Wärmetönungen der Fall sein dürfte. Diese Thatsache, mit welcher die Thomson'sche Theorie sich schwerlich in Einklang bringen läſst, wird dadurch erklärt, daſs die betreffenden Ketten, indem sie mechanische Arbeit leisten, sich gleichzeitig durch ihren eigenen Strom abkühlen müſsten, wenn sie von einem für Wärme undurchlässigen Gefäſs eingeschlossen würden. Schlieſslich versucht Braun zu zeigen, daſs von der Verbindungswärme $ZnSO_4$ höchstens 83 Proc., von $CuSO_4$ höchstens 68 Proc. in elektrische Energie übergehen können.

F. Braun (1) wendet sich in einer zweiten Abhandlung über *galvanische Elemente, welche angeblich nur aus Grundstoffen bestehen,* und den *elektromotorischen Nutzeffect chemischer Processe* zunächst gegen Exner's neue *chemische Theorie der Elektricitätserregung.* Aus Seinen Untersuchungen über die elektromotorische Kraft von Elementen, welche nur aus zwei in Jod oder Brom getauchten Metallen bestanden (2), glaubte Exner eine neue Bestätigung Seiner wiederholt ausgesprochenen Ansicht folgern zu können, daſs keine Elektricitätsentwickelung ohne chemische Action und umgekehrt keine chemische Action

(1) Ann. Phys. [2] 17, 593. — (2) JB. f. 1881, 89.

ohne Elektricitätsentwickelung erzeugt werde. Um die quantitativen Messungen Exner's zu prüfen, stellte Braun die Materialien zu den Grundstoffelementen in der sorgfältigsten Weise her, combinirte aus denselben Elemente in geschlossenen, keinen Zutritt der atmosphärischen Luft gestattenden Glasgefäſsen, untersuchte die in denselben etwa stattfindenden chemischen Vorgänge, maſs die elektromotorischen Kräfte und ihre Aenderungen — und gelangte zu qualitativ wie quantitativ von den Exner'schen total verschiedenen Resultaten, welche um so auffallender erscheinen, als des Letzteren Messungen mit Seiner Theorie auf das schönste harmoniren. — Da es nicht möglich ist, in einem Auszuge von den Braun'schen Versuchsanordnungen und Resultaten eine Anschauung zu geben, verweisen wir in Betreff aller Details auf die Originalabhandlung.

Die Elemente aus Grundstoffen sind für die in der oben besprochenen ersten Abhandlung Braun's entwickelten Ansichten von groſser Bedeutung, insofern sich bei denselben direct der elektromotorische Nutzeffect einzelner chemischer Processe, d. h. derjenige Bruchtheil der Verbindungswärmen, welcher in Stromenergie verwandelt wird, bestimmen läſst, weil nur eine einzige Wärmetönung in Betracht kommt. In dem zweiten Theil Seiner Arbeit bestimmte Braun deshalb zuerst die elektromotorische Kraft einer Anzahl von Elementen, in welchen der eine Elektrolyt resp. AgJ, AgBr, AgCl, Hg_2J_2, Hg_2Br_2 war, und anderer Ketten. Aus diesen Messungen läſst sich die Arbeitsfähigkeit $\alpha = x \cdot q$ (wo q die Wärmetönung bedeutet) der einzelnen chemischen Processe ableiten, und wenn die Wärmetönungen direct berechnet werden, ist demnach der Nutzeffect x auf einfache Weise bestimmbar. In der folgenden Tabelle ist die Arbeitsfähigkeit und der Nutzeffect der Chlormetalle zusammengestellt :

	Wärmetönung q	Arbeitsfähigkeit $a = x . q$	Nutzeffect x
(Zn, Cl_2, aq)	225,6	195	0,86
(Cd, Cl_2, aq)	186,5	159,4	0,83
(Ag_2, Cl_2)	117,5	97	0,83
(Cu, Cl_2, aq)	125,4	99,2	0,79
(Fe, Cl_2, aq)	199,9	150,8	0,75
$^2/_3$ ($Au, Cl_3, HCl\ aq$) . .	42,4	24	0,57
(Hg_2, Cl_2)	165,2	94	0,57
$^1/_2$ ($Pt, Cl_4, HCl\ aq$) . .	84,6	41,4	0,49

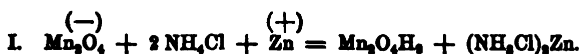
Auch diese neuen Messungen Braun's widerlegen die Thomson'sche Theorie, dafs die gesammte Wärmetönung in Stromarbeit übergeführt werde. Betreffs derjenigen Elemente, welche eine gröfsere elektromotorische Kraft zeigen, als nach der Thomson'schen Theorie der Fall sein dürfte, bemerkt Braun, dafs fast sämmtliche Combinationen mit Quecksilberhaloïden dahin gehören und dafs für alle Elemente, bei welchen zwei Wärmetönungen in Betracht kommen, die elektromotorische Kraft von dem Werthe $x_1q_1 - x_2q_2$ einfach abhängt, welcher um so eher den Werth $q_1 - q_2$ übersteigen wird, je kleiner x_2 und je gröfser q_1 ist. Der Schlufsparagraph der Abhandlung bezieht sich auf die Relationen des elektromotorischen Nutzeffectes zur Dissociationstemperatur und zur Affinität.

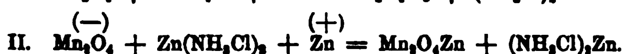
Gegenüber Longi (1), welcher auf dem Zink einer Leclanché'schen Kette (2) nur Salmiakkrystalle abgelagert fand, hebt E. Divers (3) hervor, dafs die ältere Beobachtung von Priwoznik (4) die richtige sei, wonach die Abscheidung im Wesentlichen aus *Chlorzinkammon* $Zn(NH_3Cl)_2$ bestehe. Bei Gegenwart von dem vorhandenen überschüssigem Salmiak bildet dieses das Doppelsalz $(NH_4Cl)_2 . Zn(NH_3Cl)_2$, welches durch Kochen der Lösung zerfällt: $(NH_4Cl)_2 . Zn(NH_3Cl)_2 = 2 NH_3 + (NH_4Cl)_2ZnCl_2$. Mit Wasser allein zerfällt das Chlorzinkammon in ein unlösliches und ein lösliches Salz, wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

(1) JB. f. 1881, 100. — (2) JB. f. 1870, 151; f. 1876, 112. — (3) Chem. News 46, 259. — (4) JB. f. 1871, 129.


$$3\,Zn(NH_3Cl)_2 + 2\,H_2O = \underset{\text{unlöslich}}{2\,OHZnNH_3Cl} + \underset{\text{löslich.}}{(NH_4Cl)_2 . Zn(NH_3Cl)_2}$$

Das unlösliche Salz wäre hiernach vielleicht identisch mit dem von Davis (1) untersuchten, dem dieser die Formel $Zn(OH)_2 . NH_4Cl$ beilegte. Um die Bildung von Chlorammonium darzuthun, hat Divers auf künstliches *Manganithydrat* $Mn_2O_3 . H_2O$ Chlorzinkammon wirken lassen, wodurch eine Umsetzung derart eintrat, dafs sämmtliches Zink als *Zinkmanganit* $ZnMnO_4$ auftrat : $Mn_2O_4H_2 + (NH_3Cl)_2Zn = ZnMn_2O_4 + 2\,NH_4Cl$ und als Nebenproduct Salmiak sich bildete. Es zerfällt demnach der Procefs in der Leclanché'schen Zelle in folgende Phasen :


$$\text{I.}\quad \overset{(-)}{Mn_2O_4} + 2\,NH_4Cl + \overset{(+)}{Zn} = Mn_2O_4H_2 + (NH_3Cl)_2Zn.$$


$$\text{II.}\quad \overset{(-)}{Mn_2O_4} + Zn(NH_3Cl)_2 + \overset{(+)}{Zn} = Mn_2O_4Zn + (NH_3Cl)_2Zn.$$

Die Realisirung der Gleichung II ist die Ursache der Polarisation, weil das Zinkmanganit sich über das Dioxyd ausbreitet und dadurch die Einwirkung des Salmiaks auf dieses verhindert; ähnlich wirkt das Manganoxydhydrat. Dagegen kommt eine Depolarisation auf die Weise zu Stande, dafs Chlorammonium wieder auf das Zinkmanganit unter Rückbildung von Mangandioxyd einwirkt : $Mn_2O_4Zn + 4\,NH_4Cl = MnO_2 + MnCl_2 + Zn(NH_3Cl)_2 + 2\,H_2O + 2\,NH_3$.

H. Sutton (2) berichtet über Experimente zur Herstellung *neuer elektrischer Accumulatoren* und empfiehlt besonders eine Anordnung, wobei eine amalgamirte Bleiplatte einer Kupferplatte in Kupfervitriollösung gegenübergestellt wird. Bei der Ladung ist die Bleiplatte Anode und es wird auf ihr Superoxyd gebildet, während sich das Kupfer der Lösung auf der Kupferplatte absetzt. Entfärbung der Flüssigkeit zeigt die Vollendung der Ladungen. Kupfervitriolkrystalle in der Lösung verhindern die Oxydation des Blei's, sind daher zu vermeiden, dagegen ist ein Zusatz von Schwefelsäure nützlich.

(1) JB. f. 1872, 250 f. — (2) Lond. R. Soc. Proc. 33, 187, 257.

J. H. Gladstone und A. Tribe (1) haben Untersuchungen *über die Chemie der Accumulatoren von* Planté *und* Faure angestellt. Bei der Ladung der Batterie von Planté (oder Sinsteden) (2) bildet sich zuerst bei schwachen Strömen an der positiven Elektrode schwefelsaures Blei, wodurch die Wirkung bald vernichtet wird. Bei Verstärkung des Stromes verschwindet das schwefelsaure Blei und es bildet sich Bleisuperoxyd, welches bald die positive Bleiplatte mit einer undurchdringlichen Schicht bedeckt, so dafs die weitere Bildung des Superoxyds verhindert wird und die Kette ruhen mufs. In der Ruhezeit überzieht sich die positive Elektrode zum Theil mit Bleisulfat, welches sich in Folge von Localströmen zwischen dem Superoxyd und Blei bildet. Nachher wird das Sulfat durch Wasserstoff reducirt und schwammiges Blei gebildet. Wenn jetzt wieder der Strom durch die Secundärkette geleitet wird, oxydirt sich letzteres leichter zu Superoxyd. Die Menge desselben wächst daher bei wiederholten Ladungen. — Durch die Anwendung von Mennige in der Faure'schen Kette (3) wird der Zeit- und Arbeitsverlust, welchen die wiederholten Ladungen veranlassen, vermieden. Es bildet sich zuerst auf rein chemischem Wege aus der Mennige Bleisuperoxyd und schwefelsaures Blei, welche die Oberfläche der Mennige bedecken, so dafs die Bildung nur langsam vor sich geht.

E. Lefs (4) wendet *das Telephon zur Bestimmung des Widerstands galvanischer Ketten* ganz in der gleichen Weise an, wie es namentlich seit den Arbeiten Kohlrausch's zur Bestimmung des Leitungswiderstands von Elektrolyten überhaupt benutzt wird. In einer von Wechselströmen durchlaufenen Wheatstone'schen Drahtcombination werden zwei Zweige durch die von dem Contactröllchen getheilte Kohlrausch'sche Brückenwalze gebildet; in den dritten Zweig werden die zu bestimmenden Elemente, in den vierten bekannte Widerstände eingeschaltet, der Brückendraht enthält das Telephon. Dieses wird durch constante Elemente gar nicht beeinflufst, bei ver-

(1) Ann. Phys. Beibl. **6**, 688, 949. — (2) JB. f. 1876, 113. — (3) JB. f. 1881, 92. — (4) Ann. Phys. [2] **15**, 80.

änderlichen Elementen wird es zwar auch durch diese erregt, allein sehr unbedeutend gegen die von den Wechselströmen herrührende Wirkung. Es ist dann auf das Tonminimum einzustellen. — Auch P. Samuel (1) hat eine, hier nicht näher zu bezeichnende Methode angegeben, um mittelst der Intensität eines Tones, der durch ein *Telephon* erzeugt wird, innere *Widerstände* zu messen.

G. Lippmann (2) giebt drei neue *Methoden zur Bestimmung des Ohm* an. Die erste, thermoskopische, geht aus von der Erwärmung, welche der von einem elektrischen Strom durchflossene Draht, dessen Widerstand bestimmt werden soll, in einem geschlossenen Gefäfse hervorbringt; die zweite von dem inducirten Strom, welcher durch einen mit gleichförmiger Geschwindigkeit rotirenden Magneten in einem benachbarten Leiter, mit welchem der zu untersuchende Draht verbunden ist, erzeugt wird; die dritte von der elektrodynamischen Einwirkung einer vom Strome, der gleichzeitig durch den zu untersuchenden Draht geht, durchflossenen Multiplicatorrolle auf eine mit gleichmäfsiger Geschwindigkeit rotirende Drahtrolle.

Die Abhandlung von E. L. Nichols (3) über den *elektrischen Widerstand* und die *Ausdehnung* des glühenden *Platins* ist auch in einem anderen Journal (4) erschienen.

Lord Rayleigh und Mrs. H. Sidgwick (5) theilen in einer Notiz über den specifischen Widerstand des Quecksilbers mit, dafs Sie die Quecksilbereinheit zu 0,94130. 10^9 C. G. S. gefunden haben.

Th. Gray (6) mafs die elektrischen Widerstände einiger *Glas*sorten, wobei Er constatirte, dafs die elektrische der mechanischen Widerstandsfähigkeit im Allgemeinen conform sei. Die elektrische Widerstandsfähigkeit von *Flintglas* erreicht ihren höchsten Punkt bei einer Zusammensetzung des Glases, wonach es ein

(1) Belg. Acad. Bull. [3] **3**, 499. — (2) Compt. rend. **95**, 634, 1154, 1348. — (3) JB. f. 1881, 94. — (4) Phil. Mag. [5] **13**, 38. — (5) Lond. R. Soc. Proc. **34**, 27. — (6) Lond. R. Soc. Proc. **34**, 199; siehe auch daselbst **32**, 265; Chem. News **45**, 27.

Trisilicat von Blei und Kali repräsentirt. Folgende Tabelle giebt die betreffenden Daten einiger Gläser :

Glassorte	Widerstände in Ohm per ccm	Dichte
Böhmisches Röhrenglas . . .	605 × 10^{11}	2,430
„ Becherglas . . .	425 × 10^{11}	2,427
„ „ . . .	542 × 10^{11}	2,454
„ „ . . .	715 × 10^{11}	2,587
Florentiner Flaschenglas . .	469 × 10^{9}	2,523
Französisches „ . . .	996 × 10^{9}	2,533
Japanesisches Glas (globe) . .	210 × 10^{10}	2,510
Reagensröhren	144 × 10^{9}	2,435
„	350 × 10^{9}	2,44
„	285 × 10^{10}	2,458
„	125 × 10^{9}	2,467
* „	147 × 10^{10}	2,499
* „	364 × 10^{8}	2,53
* „	155 × 10^{9}	2,55
* „	374 × 10^{9}	2,57
„	196 × 10^{9}	2,667
* „	933 × 10^{9}	2,547

Die mit dem Sternchen * bezeichneten Gläser waren japanesisches Fabrikat, die ersten vier davon Kali-Kalk-, das letztere Natron-Kalk-Glas. Die übrigen Gläser waren von England bezogen und stammten wahrscheinlich aus Deutschland.

G. Foussereau (1) hat mittelst eines Lippmann'schen Elektrometers *den Widerstand des Glases bei niederen Temperaturen* untersucht. Er findet denselben für den Cubikcentimeter bei gewöhnlichem Glas (Dichte 2,539) ausgedrückt in Millionen Wegohm bei 61,2° gleich 0,705, bei 20° gleich 91,0, bei — 17° gleich 7970,0. Böhmisches Glas (Dichte 2,431) leitet 10 bis 15 mal besser, Krystallglas (Dichte 2,933) dagegen 1000 bis 1500 mal schlechter bei den gleichen Temperaturen. Die Leitungsfähigkeit des letzteren läfst sich erst oberhalb 40° nachweisen; sein Widerstand wurde gefunden bei 46,2° gleich 6182, bei 105° gleich 11,6 in den angegebenen Einheiten.

Shelford Bidwell (2) hat den *Einflufs der Temperatur auf den Widerstand von Mischungen aus Schwefel und Kohle*

(1) Compt. rend. **95**, 216. — (2) Phil. Mag. [5] **13**, 347; Chem. News **45**, 135.

untersucht. Er findet denselben mit der Temperatur wachsend, am stärksten bei einer Mischung von 20 Thln. Schwefel auf 9 Graphit. Eine Zelle mit dieser Mischung in der Art der Selenzellen hergestellt hatte bei 14° C. einen Widerstand von 9100, bei 55° von 57000 Ohm. Zur Erklärung nimmt Bidwell an, dafs die Mischung aus einem Aggregat kleiner Schwefelkrystalle besteht, deren Oberfläche von dem Graphit bedeckt ist; da nun die Ausdehnung des Schwefels durch die Wärme nahe zehnmal so grofs wie die des Kohlenstoffs ist, so werden die Graphittheilchen weiter von einander entfernt, wodurch der Widerstand der Masse wachsen mufs. Derselbe hat übrigens ein Maximum bei 100° C., ist diese Temperatur überschritten, so fällt er sehr rasch und ist bei 115° derselbe wie bei 35°; weiterhin werden die Erscheinungen unregelmäfsig, wahrscheinlich wegen Schmelzens der Masse. Mischungen von Graphit mit Schellack oder Paraffin verhalten sich als Isolatoren, indem diese structurlosen Körper zwischen die Graphittheilchen eindringen und sie umhüllen.

S. P. Thompson (1) findet, dafs der *Einflufs von Druck auf die Leitungsfähigkeit der Kohle* unmerklich ist; entgegengesetzte Angaben werden darauf zurückgeführt, dafs durch das festere Anpressen der metallischen Endstücke an die Kohlen der Contact verbessert wird.

W. Kohlrausch (2) hat das *elektrische Leitungsvermögen von Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber* untersucht. Die wichtigsten Resultate Seiner Messungen sind folgende : Die Silberhalogene leiten die Elektricität bei Temperaturen oberhalb ihrer Schmelzpunkte weit besser als die bestleitende Schwefelsäure, d. h. als der überhaupt bestleitende flüssige Leiter bei Zimmertemperatur. Für Schwefelsäure ist der Leitungswiderstand $w . 10^{-8} = 14,5$; für Jodsilber bei der Schmelztemperatur (550°) 4,9, für Bromsilber bei der Schmelztemperatur (420°) 10, für Chlorsilber (487°) 15, für eine nach den Verhältnissen der Aequivalentge-

(1) Phil. Mag. [5] **12**, 262; Sill. Am. J. [3] **24**, 433. — (2) Ann. Phys. [2] **17**, 642.

wichte hergestellte Mischung von Jodsilber und Chlorsilber (246°) 10. Der Widerstand von Chlorsilber und Bromsilber nimmt beim Erstarren derselben sehr stark und rasch zu und steigt beim Abkühlen auf 20° bis zu mehr als dem Millionenfachen des Anfangswerthes. Jodsilber dagegen ändert seinen Widerstand beim Erstarren (540°) absolut nicht, sondern zeigt ein rapides Anwachsen desselben erst bei derjenigen Temperatur (145°), bei der es aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand übergeht. Es besteht also mindestens bei Jodsilber zwischen der Zähigkeit und der elektrolytischen Leitungsfähigkeit kein Zusammenhang, der dem bei den Salzlösungen und den Säuren constatirten ähnlich wäre.

W. Kohlrausch (1) untersuchte *das elektrische Leitungsvermögen der Schwefelsäure und Pyroschwefelsäure und die Dichtigkeit der concentrirten Schwefelsäure,* besonders um die Frage zu entscheiden, ob den concentrirteren Hydraten $H_2O + 2SO_3$; $H_2O + 3SO_3$ u. s. w. Minima des Leitungsvermögens entsprechen, wie den Hydraten $2H_2O + SO_3$ und $H_2O + SO_3$, welche F. Kohlrausch (2) untersucht hat. Die Messungen des Leitungsvermögens von Säuren, welche 78,37 bis 90,67 Proc. SO_3 enthielten, ergaben bei 18° folgende Resultate : Bei zunehmender Concentration bis zu 81,43 Proc. SO_3 fällt die Curve, welche das Leitungsvermögen darstellt, schnell ab, steigt dann eben so schnell bei weiter zunehmender Concentration wieder an, erreicht ein Maximum bei etwa 83,3 Proc. SO_3 und fällt weiterhin abermals ziemlich steil ab. Bei 88,7 Proc. SO_3 wird die Curve allmählich flacher, zeigt aber bei 89,9 Proc. SO_3 — derjenigen Concentration, welche der reinen Pyroschwefelsäure entspricht — kein Minimum weiter, sondern das Leitungsvermögen scheint sich von da an continuirlich der Null zu nähern. Wie für das Hydrat $3H_2O + SO_3$ von F. Kohlrausch nachgewiesen wurde, finden also auch für die möglichen Hydrate $H_2O + 3SO_3$, $H_2O + 4SO_3$ u. s. w. keine Minima des Leitungsvermögens statt. — Aus den Aenderungen der Temperatur-

(1) Ann. Phys. [2] **17**, 69. — (2) JB. f. 1876, 115 ff.

coëfficienten des Leitungsvermögens zieht Kohlrausch den Schlufs, dafs bei gleichem Leitungsvermögen, unabhängig vom Procentgehalt, die Temperaturcoëfficienten fast die gleichen sind. Die Messungen der Dichtigkeit der concentrirten Schwefelsäure bestätigen die Resultate, welche F. Kohlrausch bereits 1876 erhalten hat.

W. Giese (1) giebt zahlreiche *experimentelle Beiträge zur Kenntnifs vom elektrischen Leitungsvermögen der Flammengase*, deren wichtigste und allgemeinste Resultate sich in folgenden Sätzen zusammenfassen lassen : 1) Das elektrische Leitungsvermögen der über einer Flamme aufsteigenden Gassäule mufs als eine specifische Eigenschaft der Verbrennungsproducte betrachtet werden, welche mit der Zeit wieder die Eigenschaften gewöhnlicher Gase annehmen. 2) Der Vorgang der Leitung läfst sich als eine Analogie derjenigen in elektrolytischen Flüssigkeiten auffassen. 3) Die Gröfse des Leitungsvermögens entspricht dem Ohm'schen Gesetze im Allgemeinen nicht; insbesondere bleibt die Intensität des Stromes für gröfsere elektromotorische Kräfte hinter jener zurück, welche nach dem Ohm-schen Gesetz und den Stromstärken, welche für schwache elektromotorische Kräfte gefunden werden, zu erwarten wäre. Die einfachste Versuchsanordnung, deren sich Giese bediente und welche im Laufe der Untersuchung vielfach abgeändert wurde, bestand in Folgendem : Eine Bunsen'sche Flamme brannte aus einer vollkommen isolirten Röhre; über diesen Brenner war ein kupferner Blechcylinder von 30,5 ccm Durchmesser und Höhe gestülpt, der auf drei kurzen Glasfüfsen stand. Durch passende Ansatzstücke konnte die Höhe des Cylinders bis zu 1 m vergröfsert werden. Auf denselben konnten ferner Deckel von Drahtgeweben aufgesetzt werden, durch deren Maschen dann die Flammengase streichen mufsten. Ebensolche Deckel waren auf dem obersten Aufsatz isolirt anzubringen. Der Brenner wurde durch eine Batterie von 30 kleinen Leclanché-Elementen (2), deren einer Pol zur Erde abgeleitet war, geladen und die von

(1) Ann. Phys. [2] 17, 1, 236, 519. — (2) JB. f. 1870, 151; f. 1876, 112.

dem oberen Deckel aufgenommenen Elektricitätsmengen wurden an einem Quadrant-Elektrometer gemessen.

E. Edlund (1) hat eine Reihe von Experimentaluntersuchungen angestellt, um für die Richtigkeit Seiner Auffassung (2) des *Durchgangs der Elektricität durch stark verdünnte Gase* und den leeren Raum den stringenten Nachweis zu liefern. Nach dieser Auffassung ist der Widerstand eines stark verdünnten Gases, welcher den Durchgang eines elektrischen Stromes bei fortschreitender Verdünnung unmöglich macht, nur ein scheinbarer Widerstand; es bildet sich vielmehr an der gemeinsamen Grenze der Elektroden und des verdünnten Gases eine elektromotorische Kraft, welche einen Strom von entgegengesetzter Richtung erzeugt, und welche continuirlich mit zunehmender Verdünnung wächst, während der Leitungswiderstand des Gases gleichzeitig ins Unendliche abnimmt. — Das Glasgefäfs, in welchem die Verdünnung der Luft vorgenommen werden sollte und in welchem zwei Messingkugeln in der Entfernung von 5 mm einander gegenüber standen, wurde mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden und die Träger der als Elektroden dienenden Kugeln (Drähte von Aluminium) wurden mit einer Holtz'schen Influenzmaschine dergestalt in metallische Verbindung gesetzt, dafs dieselben sich zwischen dem einen Saugkamm und der zugehörigen Polkugel der Maschine befanden. Ein Galvanometer stand durch eine Zweigleitung mit den Elektroden in Verbindung und vor demselben war noch eine durch einen Rheostaten gebildete und zur Erde abgeleitete Brücke angebracht. Durch diese Versuchsanordnung wurde es möglich, zur Beobachtung geeignete kleine Ausschläge des Galvanometers zu erhalten. War das Gefäfs mit dem Gase ausgeschaltet, so betrug die Ablenkung desselben 1 bis 1,5 Scalentheile. Beim Durchgang der Elektricität durch die verdünnte Luft waren die Ausschläge trotz der Vertheilung des Stromes auf drei Leitungszweige bedeutend gröfser, aus welcher Thatsache Edlund auf die Richtigkeit Seiner Annahme, dafs in dem verdünnten

(1) Ann. chim. phys. [5] **27**, 114. — (2) JB. f. 1881, 98.

Gase eine neue elektromotorische Kraft auftritt, schliefst. Die betreffenden Ablenkungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Luftdruck in mm	Ablenkungen in Scalentheilen: mit Messingkugeln	Ablenkungen in Scalentheilen: mit Aluminiumelektr. ohne Kugeln
561,7	14,1	11,8
353,0	9,3	10,3
249,0	8,8	7,7
138,9	5,2	4,6
72,2	3,4	2,9
29,5	1,7	3,0
6,5	1,5	3,8
4,4	3,0	8,2
2,0	13,3	16,3.

Die Stromstärke nahm also bei zunehmender Verdünnung der Luft zuerst allmählich ab, nachdem sie aber ein Minimum erreicht hatte, wuchs sie wieder. Mit dem Inductionsstrome eines modificirten Ruhmkorff'schen Apparates ergaben sich andere Verhältnisse : die Stromstärke wuchs zuerst bis zu einem Maximum und nahm dann bei zunehmender Verdünnung der Luft in's Unendliche ab. Indessen erlaubten gerade die mit Inductionsströmen erzielten Resultate, welche scheinbar einen mit der Verdünnung in's Unendliche wachsenden Leitungswiderstand anzeigen, die Edlund'sche Theorie aufser Zweifel zu setzen.

F. Narr (1) untersuchte das *Verhalten der Elektricität in Gasen* und fand die elektrische Ladung und den Elektricitätsverlust einer kleinen Kugel, welche sich in einem abgeschlossenen Gasraume befindet, von dem Gasdrucke abhängig, wenn derselbe sehr klein wird.

C. Stephan (2) veröffentlichte unter dem Titel „Beiträge zu den Beziehungen zwischen *Fluidität und galvanischem Leitungsvermögen*" Untersuchungen über die Abhängigkeit des Leitungswiderstandes einer verdünnten elektrolytischen Lösung von der Beschaffenheit des Lösungsmittels. Nach F. Kohl-

(1) Ann. Phys. [2] **16**, 558. — (2) Ann. Phys. [2] **17**, 673.

rausch (1) ist bei stark verdünnten Lösungen der Widerstand nur von der molekularen Reibung der Jonen an den Theilchen des Lösungsmittels wesentlich abhängig. Unter diesem Gesichtspunkt sucht Stephan nach Beziehungen zwischen elektrolytischem Widerstand und innerer Reibung resp. zwischen ihren Reciproken, elektrischem Leitungsvermögen und Fluidität. Die Untersuchung zerfällt in zwei Theile : erstens wird die innere Reibung der Lösungsmittel (verschiedene Gemische von *Alkohol* und Wasser) aus Strömungsversuchen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, und zweitens wird das Leitungsvermögen der Lösungen von NaCl, KCl, LiCl, NaJ und KJ in denselben Gemischen untersucht. Als wichtigstes Versuchsresultat ergiebt sich, dafs für stark verdünnte wässerig-alkoholische Lösungen die elektrische Leitungsfähigkeit dieser Salze sehr nahe der Fluidität des Lösungsmittels proportional ist, so lange der Alkoholgehalt des letzteren 50 Proc. nicht übersteigt.

F. Goppelsröder (2) giebt verschiedene Vorschriften zur *Anwendung der Elektrolyse in der Färberei und Druckerei*, zur gleichzeitigen Bildung und Fixation von Farbstoffen auf den Fasern, zur Zerstörung der auf den Zeugen fixirten Farbstoffe und der dadurch bewirkten Herstellung von Zeichnungen in neuen Färbungen, zur Verhinderung der Oxydation der Farben während des Druckes und zur Herstellung von Küpen.

N. Slouginoff (3) versucht nachzuweisen, dafs die Thomson'sche *Theorie der Elektrolyse* (4), gegen welche besonders die neuesten Arbeiten F. Braun's (4) Bedenken geltend machen, mit der Erfahrung übereinstimmt, wenn alle Theile der elektrolytischen Arbeit in's Auge gefafst werden.

D. Tommasi (5) vergleicht in einer Reihe von Abhandlungen die *elektomotorischen Kräfte*, resp. die ihnen entsprechenden Wärmemengen, von Stromkreisen mit der bei *Elektrolyse* in ihnen geleisteten chemischen Arbeit. Er bespricht namentlich

(1) JB. f. 1876, 115. — (2) Dingl. pol. J. **245**, 225; Compt. rend. **95**, 239. — (3) Ann. Phys. Beibl. **6**, 120. — (4) Vgl. diesen JB. S. 143 f. — (5) Compt. rend. **94**, 948, 1051, 1407, 1521; **95**, 174, 689.

die Elektrolyse mehrerer Substanzen, den Einfluſs der positiven Elektrode auf die chemische Arbeit (wobei gezeigt wird, daſs die Ersetzung des *Platins* in einem Element Zink-Platin in verdünnter Schwefelsäure durch *Kohle* die elektromotorische Kraft bedeutend erhöht), die Elektrolyse von *Chlorwasserstoffsäure* und ähnliches. Berthelot (1) macht dazu einige kritische Bemerkungen, auf welche Tommasi (2) antwortet. Berthelot hat durch Messung an einem Mascart'schen Elektrometer die elektromotorische Kraft des Elements Zink-Kohle in verdünnter Schwefelsäure zu 1,29 D., d. h. 1,76 mal von Zink-Platin in verdünnter Schwefelsäure bestimmt.

Berthelot (3) veröffentlichte unter dem Titel *Grenzen der Elektrolyse* eine Reihe von Untersuchungen über die kleinsten elektromotorischen Kräfte, welche im Stande sind, die *Elektrolyse der Sulfate* und einiger anderer *Salze* einzuleiten. Die Methode derselben ist sehr einfach : Berthelot berechnete die dem elektrolytischen Proceſs entsprechende Verbindungswärme und versuchte dann die Elektrolyse einzuleiten durch Combinationen Daniell'scher, Zn–Pt und Zn–Cd-Elemente, deren elektromotorische Kräfte Er ihren Wärmetönungen gleichsetzte. Dieses Verfahren ist nicht ganz exact; da aber die bei verschiedenen Auffassungen der elektrolytischen Zersetzungen sich ergebenden Wärmetönungen erheblich verschieden sind, gestattete es dennoch, aus den kleinsten Werthen der zur Elektrolyse erforderlichen elektromotorischen Kräfte die Natur des chemischen Processes abzuleiten, welcher als der elektrolytische bezeichnet werden muſs. Beispielsweise kann man die Elektrolyse von *Kaliumsulfat* auf zweierlei Weise deuten : 1) K_2SO_4 giebt SO_3, O, K_2; das freigewordene K_2 zersetzt in einem secundären Proceſs das Wasser der Lösung; dem eigentlich elektrolytischen Vorgang entsprächen dann 98 Cal.; 2) die elektrolytische Zersetzung der verdünnten Lösung liefert SO_3 und O am positiven, K_2O und H_2 am negativen Pol; die entsprechende Wärme-

(1) Compt. rend. **94**, 1557; **95**, 11. — (2) Compt. rend. **94**, 1709; **95**, 81. — (3) Ann. chim. phys. [5] **27**, 89.

tönung ist 50,2 Cal. Der Versuch zeigt, dafs die Elektrolyse durch die Combination 1 Dan. + 1 Zn–Pt + 1 Zn–Cd, welcher die Wärmetönung 24,5 + 18 + 8,3 = 50,8 Cal. entspricht, eingeleitet wird. — In Betreff derjenigen Sulfate, deren Metalle verschiedener Oxydationsstufen fähig sind, wie z. B. $FeSO_4$, findet Berthelot, dafs die Elektrolyse beginnt, sobald die elektromotorische Kraft für denjenigen Zersetzungsprocefs, welchem die kleinste Wärmetönung entspricht, ausreicht. Das Gesammtergebnifs der Untersuchung gipfelt in dem Satze, dafs jede elektrolytische Zersetzung eingeleitet wird, wenn die kleinste zu derselben erforderliche elektromotorische Kraft vorhanden ist. Selbstverständlich gilt dieser Satz nur für diejenigen Processe, welche ohne Polarisation der Elektroden vor sich gehen.

A. Lidow und W. Tichomirow (1) beobachteten die *Bildung von unterchlorigsauren und chlorsauren Salzen durch Einwirkung des elektrischen Stromes auf Chlormetalle.* Die Lösungen von NaCl, KCl und $CaCl_2$ wurden durch den starken Strom einer Gramme'schen Maschine zersetzt. Zu Anfang der Elektrolyse trat eine starke Gasentwicklung ein, indem viel freies Chlor ausgeschieden wurde, dessen Menge jedoch nach einiger Zeit geringer wurde. Die Gase wurden in einem Gasometer gesammelt. Die Untersuchung der auf diese Weise elektrolysirten Lösungen ergab, dafs dieselben aufser freiem Chlor noch Hypochlorite und Chlorite enthielten. Die Einwirkung des Stromes auf die Chlormetalle ist wahrscheinlich so zu deuten, dafs sich letztere zuerst in freies Chlor und Metall zerlegen; aus den darauf entstehenden Alkalien bildet sich dann durch Einwirkung des Chlors das unterchlorigsaure Salz, das in Folge der Temperaturerhöhung theilweise wieder zerfällt, wobei sich chlorsaure Salze bilden. Die Geschwindigkeit der Zersetzung der Chloride durch den Strom ist von der Concentration der Lösung, von der Temperatur und von der Natur des Salzes abhängig. Von den drei untersuchten Salzen wird am leichtesten

(1) Bull. soc. chim. [2] 38, 552 (Corresp.); Ber. 1882, 1568 (Ausz.).

Chlornatrium in gesättigter Lösung und am schwersten Chlorcalcium zersetzt.

Berthelot (1) bespricht die *Elektrolyse des Wasserstoffsuperoxyds*. Diese kann in zweierlei Weise erfolgen : mit Entwickelung von Wasserstoff und ohne dieselbe. Berthelot hat beobachtet, dafs mindestens eine elektromotorische Kraft von 1 Daniel zur Wasserstoffentwicklung erforderlich ist. Er erklärt das folgendermafsen. Die Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds in seine Elemente absorbirt 23,7 Cal., in einem Daniel'schen Element aber werden entwickelt 24,5 Cal., seine elektromotorische Kraft reicht also gerade zu jener Zerlegung hin, die von kleineren Kräften nicht bewirkt werden kann. Zu der zweiten Art der Zersetzung ist gar keine Kraft erforderlich, denn man kann sich den Vorgang so denken, dafs der austretende Wasserstoff sich mit Wasserstoffsuperoxyd zu Wasser vereinigt, wodurch 45,3 Cal. entwickelt werden, so dafs bei der ganzen Reaction ein Ueberschufs von 21,6 entwickelten Cal. bleibt. Der Strom verstärkt nur die spontane Zersetzung.

A. Millot (2) studirte die von Ihm (3) schon früher bei der *Elektrolyse* (4) mit Kohlenanoden erhaltenen *Ulminsubstanzen* etwas näher. Zur Darstellung verwendete Er eine 5 procentige Ammoniak-, beziehungsweise eine 2 procentige Kalilösung. Die ammoniakalische Lösung enthält nach der Operation und dem Verdampfen neben Ammoniumnitrat eine Säure, dessen saures Ammoniumsalz zunächst entsteht und welche mittelst Bleinitrat aus dessen Lösung ausgefällt beziehungsweise gereinigt werden kann. Die durch Zersetzung mittelst Schwefelwasserstoff aus dem gewonnenen Bleisalz erhaltene freie Säure scheint stickstofffrei zu sein, doch gelang es bis jetzt nicht, sie rein zu erhalten. Aus Wasser, in welchem sie beim Kochen löslich ist, scheidet sie sich in büschelförmig vereinigten schwarzen Nadeln ab. In Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist sie unlöslich,

(1) Compt. rend. **95**, 8. — (2) Bull. soc. chim. [2] **37**, 337. — (3) JB. f. 1880, 590. — (4) Vgl. Bartoli und Papasogli, JB. f. 1881, 657.

die wässerige Lösung besitzt die Eigenschaft, den Stickstoff der Luft zu absorbiren; durch längere fortgesetzte Einwirkung der letzteren wird sie jedoch derart zersetzt, daſs die schwarze Materie allmählich verbrennt.

B. Gerdes (1) untersuchte die *bei der Elektrolyse des carbaminsauren und kohlensauren Ammons* (2) mit Wechselströmen und Platinelektroden entstehenden *Platinbasen*, welche verschiedene Zusammensetzung zeigen, je nachdem die elektrolytische Flüssigkeit abgekühlt wird oder nicht. Kühlt man mit Eis, so erhält man neben anderen verschiedenartigsten Producten, die in Lösung bleiben, einen Niederschlag eines in Wasser unlöslichen Platinsalzes, dessen Platin aus den Elektroden stammt. Es zeigt die empirische Zusammensetzung $PtN_6H_{18}C_2O_6$ und giebt ihm Gerdes die rationelle $CO(ONH_3)_2{=}Pt{=}(NH_3, NH_3O)_2CO$ (?). Hiernach erscheint es als die *Kohlensäureverbindung* der Platinbase $Pt(NH_3)_6$. Löst man sie in verdünnter Natronlauge und setzt Salzsäure hinzu, so fallen Nadeln des *Chlorids* $Pt(NH_3)_6Cl_4$ aus, welche allmählich in die Form des Rhomboëders übergehen. Dieses Chlorid läſst sich aus heiſsem Wasser in Form bernsteingelber Rhomboëder leicht umkrystallisiren; mit *Platinchlorid* bildet es ein schwer lösliches *Doppelsalz* der Formel $Pt(NH_3)_6Cl_4 . PtCl_4 . 2 H_2O$. Mittelst Salpetersäure entsteht aus dem Carbonat das *Nitrat* $Pt(NH_3)_6(NO_3)_4$, farblose kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln, die aus dieser Lösung durch Salpetersäure wieder ausfallen; das entsprechende *Sulfat* $Pt(NH_3)_6 . (SO_4)_2 . H_2O$ ist in Wasser fast ganz unlöslich und läſst sich nur schwierig (mittelst Schwefelsäure aus dem Chlorid) in mikroskopischen Krystallen erhalten. — Kühlt man die zu zersetzende Lösung von kohlens. Ammon nicht ab und läſst somit die Temperatur derselben auf 40 bis 50° steigen, so erhält man keinen Niederschlag. Die entstandene Lösung scheidet jedoch beim Erkalten ein wie das obige die Elemente der Kohlensäure enthaltendes *Platinsalz* der Zusammensetzung $Pt_2N_7C_4O_{14}H_{27}$ = $(OH)_2{=}$(Pt–

(1) Inaugural-Dissertation. Leipzig 1882; J. pr. Chem. [2] 26, 257. — (2) Drechsel, JB. f. 1879, 141.

Pt)≡[(NH₃NH₃O–COOH)₃, NH₃O–COOH] (?) ab, während in Lösung *salpeters. Platodiammonium* (1) bleibt. Dieses gab durch Einwirkung von salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure ein blaues, in Octaëdern krystallisirendes, aber unbeständiges Salz der Formel $(NO_3)_2$=Pt=$(NH_3NH_3NO_3)_2$, welches letztere auch aus dem eben besprochenen Carbonat durch Erwärmen mit Salpetersäure sich bildet. — E. Drechsel (2) führt in einer Bemerkung zu den obigen Untersuchungen aus, daſs die oben abgehandelten *Ammonplatindiammoniumverbindungen* in ihrem ganzen chemischen Charakter (Unlöslichkeit des Carbonats und Sulfats; Löslichkeit des Nitrats und Chlorids) groſse Aehnlichkeit mit den Erdalkaliverbindungen besitzen, welche Thatsache auf die Natur (beziehungsweise Constitution) der sogenannten Elemente etwas Licht zu werfen im Stande sei.

G. Gore (3) hat die Versuche über *elektrolytische Diffusion von Flüssigkeiten* an übereinandergeschichteten Lösungen von Quecksilbernitrat und Kupfernitrat fortgesetzt.

Derselbe (4) theilt einige, meist schon bekannte Beobachtungen bezüglich *der Elektrolyse von Kupfersulfatlösung* mit.

Die Abhandlung von A. König (5) über die Beziehungen der *galvanischen Polarisation* und der *Oberflächenspannung* des *Quecksilbers* ist auch in einem anderen Journal (6) erschienen.

E. Bouty (7) hat Versuche über die *Polarisation der Elektroden und die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeiten* mittelst des Elektrometers angestellt. Er findet bestätigt, daſs für jede elektromotorische Kraft an beiden Elektroden eine Polarisation entsteht, die an der negativen Elektrode in einigen Minuten, an der positiven in einigen Stunden ihr Maximum erreicht; daſs es keine metallische Leitung neben der elektrolytischen bei Flüssigkeiten giebt; daſs die Leitungsfähigkeit von Mischungen unabhängig von etwaigen secundären Vorgängen an den Elektroden ist; daſs beide Bestandtheile der Mischung an der Leitung theil-

(1) Clève, JB. f. 1871, 354. — (2) J. pr. Chem. [2] **26**, 277. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **33**, 140. — (4) Nature **25**, 473; Ann. Phys. Beibl. **6**, 394. — (5) JB. f. 1881, 101 f. — (6) Ann. Phys. [2] **16**, 1. — (7) Compt. rend. **94**, 1243, 1301.

nehmen, auch wenn nur ein Metall abgesetzt wird. Er findet, dafs stets, wenn statt metallischglänzendem Kupfer schwammiges rothes oder schwarzes an der negativen Elektrode abgesetzt wird, eine aufsergewöhnliche Wärmeentwickelung daselbst stattfindet und dafs beides in localen Strömen seinen Grund hat. Endlich wird ein von Berthelot ausgesprochener Satz, dafs die elektrolytische Wirkung weniger dichter Ströme immer weniger Wärme absorbirt als die dichterer, auch auf Mischungen ausgedehnt.

F. Streintz (1) veröffentlichte eine Reihe von *Experimentaluntersuchungen über die galvanische Polarisation*, welche sich auf die zwischen einem mit Wasserstoff bedeckten und einem gasfreien Metalle auftretende Polarisation beziehen. Die mit Wasserstoff zu überziehende Metallplatte wurde als Elektrode bei der Wasserzersetzung in einem Voltameter benutzt, die andere befand sich in einem mit dem Voltameter communicirenden Gefäfse und war dauernd mit dem Elektrometer verbunden, während die Verbindung zwischen der Wasserstoffplatte und dem Elektrometer durch einen Commutator hergestellt wurde. Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über die Potentialdifferenzen bei den Metallen Pd, Pt, Au, Ag, Al, welche unmittelbar nach der Unterbrechung der aus 3 Daniell bestehenden elektrolysirenden Kette bestimmt wurden. Die erste Columme giebt die Zeit an, während welcher die Kette geschlossen war.

Zeit	Pd	Pt	Au	Ag	Al
10″	+ 0,571	+ 0,836	+ 0,862	+ 0,235	+ 0,320
1′	+ 0,691	+ 0,853	+ 0,937	+ 0,880	+ 0,356
2′	+ 0,759	+ 0,867	+ 0,914	+ 0,898	+ 0,140
5′	+ 0,778	+ 0,875	+ 0,924	+ 0,905	+ 0,398

Hiernach hängt die elektromotorische Kraft der Wasserstoffpolarisation wesentlich von der Natur der Elektrode ab; sie ist am gröfsten für Gold, am kleinsten für Aluminium. Für alle Metalle sinkt die Polarisation in der ersten Zeit nach der Strom-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **86**, 216; Ann. Phys. [2] **17**, 841.

unterbrechung ganz bedeutend; für Pd und Pt steigt aber die elektromotorische Kraft wieder; Au und Ag verlieren dieselbe gröfstentheils, Al gänzlich.

A. Bartoli und G. Papasogli (1) haben die *Veränderungen von Kohlenelektroden bei der Elektrolyse* verschiedener Flüssigkeiten, sowie die dabei erhaltenen Stoffe untersucht. Sie wandten Graphit von verschiedenem Ursprung an, Retortenkohle und Holzkohle mit Chlor bei hoher Temperatur gereinigt. Bei der Elektrolyse des destillirten Wassers, die unter Anwendung namentlich anfangs sehr starker Batterien vierzig Tage fortgesetzt wurde, schwärzte sich das Wasser, die (positive) Elektrode von Retortenkohle war gänzlich disagregirt, der Boden von einer dicken schlammigen Schicht bedeckt. Die Flüssigkeit enthielt *Mellithsäure* und einige Derivate, wie *Hydromellith-*, *Pyromellith-* und *Hydropyromellithsäure*. In dem Absatz fand sich ein neuer Körper, welchem Sie den Namen *Mellogen* geben. Rein ist derselbe schwarz, sehr glänzend, sein Bruch dem der Steinkohle ähnlich, löslich in heifsem Wasser, den Alkalien und Schwefelsäurehydrat, woraus er durch wenig Wasser niedergeschlagen wird; er ist nicht löslich in den Alkoholen, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol u. s. w., er schmilzt nicht, brennt schwierig und ist nicht krystallisirbar. Das Mellogen verbindet sich leicht mit Sauerstoff zu Mellithsäure u. s. w., seine wässerige Lösung giebt mit Säuren und Mineralsalzen Niederschläge, oft reines Mellogen, aber mit Baryt-, Blei-, Kupfersalzen liefert es Verbindungen. Die Analyse giebt C 66,65; H 1,09; O 32,26, woraus die Formel $C_{11}H_2O_4$ folgt; für die *Barytverbindung* ergiebt sich $C_{11}HbaO_4$. Die Elektrolyse alkalischer Lösungen liefert hauptsächlich Mellithsäure und ihre Derivate, dagegen erhält man viel Mellogen mit Säuren, wie Schwefel-, Salpeter-, Salz-, Ameisen-, Essig-, Oxalsäure u. s. w.; Phosphorsäure liefert eine Verbindung : *Phosphormellogen*. Phenol in Kalihydrat gelöst liefert einen schwarzen, in Mineralsäuren,

(1) Compt. rend. **94**, 1339; Gazz. chim. ital. **11**, 239, 468; **12**, 113, 117, 125; Arch. ph. nat. [3] **7**, 409; Chem. Centr. 1882, 161.

Aether und Benzol unlöslichen, in Alkohol löslichen Körper. Dessen Analyse ergab C 66,01, H 4,18, O 29,81.

W. Spottiswoode und J. Fletcher Moulton (1) beschreiben in einem Aufsatz über *Gasbewegung bei Entladungen in Vacuum-Röhren* Beobachtungen über Druckänderungen in diesen Röhren, welche darauf hinzudeuten scheinen, daſs unter Einwirkung des Stromes Gase aus den Elektroden ausgetrieben, resp. von ihnen absorbirt werden.

Die Arbeit von E. Goldstein (2) über die *elektrische Entladung in verdünnten Gasen*, die im vorigen Bericht erwähnt wurde, ist auch im Philosophical Magazine (3) erschienen.

A. Guébhard (4) giebt eine Zusammenstellung Seiner Beobachtungen, welche sich auf die *Bestimmung äquipotentialer Linien auf elektrochemischem Wege* beziehen. Auf den Boden eines isolirenden Troges wird ein dünnes Metallblatt, das durch die verticalen Wände des Troges begrenzt wird, gelegt; auf dieses schüttet Guébhard eine Mischung von in Wasser gelöstem essigsaurem Blei und essigsaurem Kupfer und führt freie cylindrische Elektroden vertical in die Flüssigkeit bis dicht über die Metallplatte. Durch Schlieſsen eines Stromes von groſser elektromotorischer Kraft erhält Er dann unter den Elektroden *Nobili'sche Ringe.* Von theoretischem Interesse ist die Ansicht Guébhard's, daſs diese Ringfiguren mit den Aequipotentialcurven derjenigen ebenen elektrischen Strömung in der Metallplatte zusammenfallen, welche sich ergiebt, wenn der Strom in die leitende Fläche durch Punkte oder Curven eintritt, welche die senkrechten Projectionen jener Elektroden auf die Metallplatte sind.

Derselbe (5) bemerkt ferner in Betreff der auf elektrochemischem Wege dargestellten *Figuren gleichen Potentials*, daſs die *Polarisation* an der Metallplatte so stark ist, daſs schon wenige Minuten nach Stromschluſs ein Einströmen der Elek-

(1) Lond. R. Soc. Proc. **33**, 454; Chem. News **45**, 143. — (2) JB. f. 1881, 104. — (3) Phil. Mag. [5] **14**, 366. — (4) Journ. de phys. [2] **1**, 205. — (5) Compt. rend. **95**, 29.

tricität in die Platte nicht mehr statthat, letztere also an der Stromleitung keinen Antheil mehr nimmt, und dafs durch die variable Schichtendicke der auf der Platte abgelagerten Zersetzungsproducte der Widerstand des Stromkreises eine Aenderung erfährt.

W. Voigt (1) bestreitet die Annahme Guébhard's, dafs die von Ihm dargestellten *isochromatischen Linien* mit den *Curven constanten Potentials* identisch seien, und bezeichnet dieselben als Curven gleicher Dichtigkeit des in die Metallplatte hineingehenden Stromes. Aus diesem Gesichtspunkte entwickelt Voigt eine mathematische Theorie der Guébhard'schen Versuche.

E. Mach (2) kommt ebenfalls durch theoretische Betrachtungen zu der Schlufsfolgerung, dafs die *isochromatischen Linien* Guébhard's Curven gleicher Stromintensität sind, und dafs die einer ebenen Strömung entsprechenden Curven gleichen Potentials nur angenähert durch eine Strömung im Raume, wie sie bei Guébhard's Versuchen stattfindet, abgebildet werden können.

Magnetisch-chemische Untersuchungen.

In einer längeren Monographie, betitelt : „der Chemismus, *Magnetismus* und *Diamagnetismus* im Lichte mehrdimensionaler Raumanschauung“ (3) führt R. Bresch in überaus hypothetischer Weise aus, dafs die *Atome* möglicherweise mit einem Theil ihrer Wirkungssphäre in den n-dimensionalen Raum hineinragen, während ein anderer (also immerhin nur ein Theil) in unserem (dreidimensionalen) Raum zur Wirkung für unsere Anschauung kommt. Er meint, dafs man es mit Hülfe eines passenden „Mediums“ dahin bringen könne, durch Umklappen

(1) Ann. Phys. [2] **17**, 257. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **86**, 8; Ann. Phys. [2] **17**, 858. — (3) Leipzig 1882, 146 Seiten.

in den mehrdimensionalen Raum die Rechtsweinsäure in die Linksweinsäure zu verwandeln u. s. w.; dafs jedes Atom mehrere Magnetaxen besitze, von denen jedoch nur die mit beiden Polen im dreidimensionalen Raum liegenden permanent und uninducirbar, alle anderen inducirbar sind und dadurch zur Wirkung kommen. — Indefs dürfte es sehr zweifelhaft erscheinen, dafs derartige Phantasien uns dem Unendlichen auch nur etwas näher bringen werden *(F.)*.

In einer Abhandlung über die Anwendung der mechanischen *Wärmetheorie* auf den Vorgang der *Magnetisirung* führt A. Wassmuth (1) aus, dafs 1) bei wachsendem Druck das magnetische Moment im Allgemeinen zwar abnimmt, indefs für stärkere, dem Maximum nahe liegende, Magnetisirungen eine Zunahme des Momentes stattfindet; dafs 2) eine Vermehrung des Druckes in Bezug auf den Magnetismus des *Eisens* die entgegengesetzte Wirkung wie die Erhöhung der Temperatur hat.

J. A. Ewing (2) theilt in einer vorläufigen Notiz Beobachtungen über den *Einflufs der Coërcitivkraft auf die Magnetisirung von Eisen und Stahl* mit. Dieselben beziehen sich auf Experimente, in welchen die magnetisirende Kraft geändert wurde (hier bringt Er manches Bekannte) und solche, in denen ein an die untersuchten Eisendrähte gehängtes Gewicht vergröfsert und verkleinert wurde.

R. Shida (3) hat die *magnetische Empfänglichkeit* verschiedener *Eisen*sorten eingehend gemessen. Es zeigte sich, dafs die Intensität der Magnetisirung für *Stahl* wenig gröfser ist, wenigstens für gröfsere magnetisirende Kräfte, als für *Gufseisen*, aber erheblich kleiner als für *Schmiedeeisen*, und zwar für sämmtliche magnetisirende Kräfte. Die Umkehrung des Magnetismus findet erst dann statt, wenn die magnetisirende Kraft einen bestimmten, selbst für weiches Eisen beträchtlich grofsen, negativen Werth überschreitet, welcher gröfser ist für Gufseisen und erheblich grofs für Schmiedeeisen. Die Magnetisirung eines

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **86**, 539. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **34**, 39. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **34**, 285.

Drahtes geht nicht gleichmäſsig vor sich; sie ist immer stärker nach dem Centrum hin, wenigstens für schwache Kräfte; werden diese jedoch stärker, so wird allmählich auch die Magnetisirung gleichmäſsiger, bis das Maximum der letzteren erreicht ist.

L. M. Cheesman (1) untersuchte bei einer groſsen Anzahl von *Eisen-* und *Stahl*drähten die *Abhängigkeit des specifischen Magnetismus von der mechanischen Härte*, welche durch Hämmern, Dehnen u. s. w. verändert wurde.

A. v. Ettingshausen (2) führte *Bestimmungen der Diamagnetisirungszahl des metallischen Wismuths in absolutem Maſse* nach vier verschiedenen Methoden aus. Die erste Methode ist bereits früher von Ihm und Töpler (3) angewandt worden; dieselbe besteht wesentlich darin, daſs die durch die diamagnetische Polarität hervorgebrachten Inductionswirkungen mit der inducirenden Wirkung eines dem Wismuth an Gestalt möglichst gleichen Selenoïds, welches von einem Strom bekannter Stärke durchflossen wird, verglichen werden. Bei der zweiten Methode wird die Kraft gemessen, mit welcher ein diamagnetischer Körper, der nahe dem Ende einer von einem Strome durchflossenen Spirale conaxial mit dieser aufgehängt ist, aus der Spirale herausgestoſsen wird. Drittens wurde zur Bestimmung der Diamagnetisirungszahl das Drehungsmoment gemessen, welches ein Wismuthcylinder im nicht homogenen Magnetfeld erfährt, wenn derselbe um eine zu seiner Längsrichtung senkrechte Axe schwang. Die vierte Methode gründete sich auf die diamagnetische Fernwirkung. Die zweite Methode, welcher Ettingshausen den Vorzug giebt, lieferte für drei verschiedene Wismuthcylinder im Mittel die Werthe :

$$k = 13{,}99 \,.\, 10^{-6};\quad 14{,}54 \,.\, 10^{-6};\quad 13{,}48 \,.\, 10^{-6}.$$

H. W. Eaton (4) giebt eine vergleichende Kritik der wichtigsten bisherigen Untersuchungen über ein fragliches *Maximum der Magnetisirung der diamagnetischen und schwach para-*

(1) Ann. Phys. [2] **15**, 204; Sill. Am. J. [3] **24**, 180. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **85**, 37; Ann. Phys. [2] **17**, 272. — (3) 1877; Ann. Phys. **160**, 1 (in den JB. nicht übergegangen). — (4) Ann. Phys. [2] **15**, 225.

magnetischen Körper und hält ein solches Maximum für nicht genügend erwiesen. Die eigenen Versuche Eaton's mit *Eisenchlorid*lösung, *Wasser*, *Alkohol*, *Aether* und *Schwefelkohlenstoff* zeigen, daſs der Magnetisirungscoëfficient dieser Körper bei den von Ihm angewandten Scheidungskräften (elektrischer Strom von 1 bis 6 Bunsen'schen Elementen) nahezu constant ist.

P. Silow (1) hält Eaton gegenüber die Resultate Seiner früheren Untersuchungen (2), denen zufolge die *Magnetisirungsfunction für Flüssigkeiten* keine Constante ist, aufrecht, indem Er besonders auf den Umstand aufmerksam macht, daſs Eaton verhältniſsmäſsig groſse Scheidungskräfte anwendet.

Optisch-chemische Untersuchungen.

De Chardonnet (3) hat auf photographischem Wege Versuche über *Reflexion von glatten Oberflächen* gemacht, als deren Resultat Er die folgenden Sätze aufstellt : 1) Jede Oberfläche reflectirt — in verschiedener Stärke — alle Strahlen. 2) Die Reflexion von einer Flüssigkeit ist unabhängig von den darin gelösten oder suspendirten Stoffen. 3) Die Politur vermehrt die ganze Menge der reflectirten Strahlen, während die relative Intensität der verschiedenen Spectralbezirke von der Natur der Substanz abhängt.

H. Hammerl (4) veröffentlichte eine Studie *über Regenbogen, gebildet durch Flüssigkeiten von verschiedenem Brechungsexponenten.*

A. Wüllner (5) findet, daſs die vollständige *Dispersionsformel* der Helmholtz'schen Lichttheorie für *farblos durchsichtige Medien* durch eine bereits von Lommel (6) abgeleitete

(1) Ann. Phys. [2] **16**, 247. — (2) JB. f. 1877, 174; f. 1880, 180. — (3) Compt. rend. **95**, 449. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **86**, 206. — (5) Ann. Phys. [2] **17**, 580. — (6) JB. f. 1879, 152.

Näherungsformel ersetzt werden kann. Die Helmholtz'sche Dispersionsformel, welche sich von der bekannten Cauchy'schen wesentlich unterscheidet, lautet:

$$n^2 - 1 = P\lambda^2 + Q\frac{\lambda^4}{\lambda^2 - \lambda_m^2},$$

wo die Wellenlänge λ_m sich auf die mitschwingenden ponderablen Atome bezieht. Wüllner berechnet nun aus Mascart's Messungen der Brechungsexponenten des Kalkspaths und des Flintglases von Rosette, Verdet's Messungen der Brechungsexponenten des Schwefelkohlenstoffs, van der Willigen's Messungen derjenigen des Wassers die Constanten P, Q und λ_m^2 obiger Formel und zeigt, daſs P und Q so nahezu gleich sind, daſs man einfach P = Q setzen darf. Auch für einige normal dispergirende gefärbte Flüssigkeiten, welche Sieben untersucht hat (Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak und von Alizarin) findet Wüllner die Constanten P und Q beinahe gleich.

W. E. Ayrton und John Perry (1) beschreiben ein vereinfachtes *Dispersions-Photometer* (2), das zur Messung der Intensität des elektrischen Lichts bestimmt ist, nach kurzer Erwähnung von vier andern vorausgegangenen Formen des Instruments. Es werden in demselben wie bei dem Rumford'schen Photometer die beiden von den zu vergleichenden Lichtquellen auf einen Schirm (von weiſsem Löschpapier) geworfenen Schatten eines Stabes einander gleich gemacht, dabei aber die von der elektrischen Lampe kommenden Strahlen durch Einschaltung einer Zerstreuungslinse geschwächt. Zugleich ist zur Bequemlichkeit der Beobachtung die Einrichtung getroffen, daſs das elektrische Licht nicht direct, sondern nach Reflexion von einem Silberspiegel auf die Linse fällt, der um eine horizontale (mit der der Linse zusammenfallende) Axe, mit welcher er einen Winkel von 45° bildet, drehbar ist. Bei der Messung werden mittelst rother und grüner Gläser diese Farben des elektrischen

(1) Phil. Mag. [5] 14, 45. — (2) JB. f. 1880, 184.

Lichts einzeln mit denen einer Kerze verglichen. Schliefslich erwähnen Dieselben als ein mittelst dieses Photometers festgestelltes Resultat die grofse, zuweilen eintretende Vermehrung der Absorption der Luft namentlich für grünes Licht, obgleich dieselbe dem Auge vollkommen klar erscheint.

W. Siemens (1) folgert aus einigen Versuchen *über das Leuchten der Flamme,* dafs reine Gase, welche mit schwach leuchtender, gewöhnlich bläulicher Flamme verbrennen, gar kein Licht mehr ausstrahlen, wenn sie beträchtlich über ihre Verbrennungstemperatur erhitzt werden, und dafs also das Leuchten der Flamme nicht als Selbstglühen der Verbrennungsproducte zu erklären ist. Als Ursache des Flammenlichtes nimmt Siemens elektrische Vorgänge an.

H. Landolt (2) vergleicht in einer Abhandlung über die *Molekularrefraction flüssiger organischer Verbindungen* die Anwendbarkeit der von H. A. Lorentz (3) und L. Lorenz (4) auf theoretischem Wege abgeleiteten Relation zwischen dem Brechungsindex und der Dichte der Körper : $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} = \text{const.}$, einerseits und der bekannten empirischen Formel : $\frac{n-1}{d} = \text{const.}$ andererseits. Der ideelle gesetzmäfsige Ausdruck für die Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichts von der Körperdichte sollte für beliebige Wellenlängen und Temperaturen gelten. Landolt berechnete deshalb aus Beobachtungen der Brechungsindices und Dichten verschiedener Körper, welche Lorenz sowie Damien (5) ausgeführt haben, für verschiedene Temperaturen und für die Strahlen der Natrium- und Lithiumflamme resp. für den Strahl von unendlicher Wellenlänge (dessen Brechungsindex die Constante A der Cauchy'schen Formel $n = A + \frac{B}{\lambda^2}$ ist) die Quotienten der n^2- sowohl

(1) Berl. Acad. Ber. 1882, 961. — (2) Berl. Acad. Ber. 1882, 64; Ber. 1882, 1031; Ann. Chem. **213**, 75. — (3) Ann. Phys. [2] **9**, 641. — (4) Ann. Phys. [2] **11**, 70. — (5) JB. f. 1881, 110.

wie der n-Formel. Er fand, dafs diese Quotienten für die erstere Formel wachsen, bei letzterer abnehmen, wenn die Temperatur steigt. Ferner vergleicht Landolt die Molekularrefractionen (Quotient mal Gewichtsmenge der Bestandtheile) von Mischungen zweier Flüssigkeiten und findet, dafs die Resultate, welche die zwei Formeln liefern, nicht wesentlich verschieden sind. Da auch die optisch-chemische Analyse die Anwendung der einfacheren n-Formel vollkommen rechtfertigt, leitet Landolt nach dieser im zweiten Theil Seiner Abhandlung die Beziehungen zwischen der chemischen Constitution und molekularen Brechung ab, welche früher von Brühl (1) und Gladstone (2) sowie einigen anderen Chemikern berechnet worden sind, und prüft im dritten Abschnitt, ob dieselben Relationen der durch das Subtractionsverfahren berechneten Atomrefractionen und der durch Addition erhaltenen Molekularrefractionen zusammengesetzter Kohlenstoffverbindungen bei Anwendung der Lorenz'schen Formel resultiren. Da die Beantwortung dieser Frage durchaus in bejahendem Sinne ausfällt, haben wir nicht nöthig, auf die Details der Abhandlung einzugehen, und beschränken uns darauf, eine vergleichende Zusammenstellung der Atomrefractionen nach beiden Formeln, welche Landolt für den Strahl A und die Wasserstofflinie H_α berechnet hat, wiederzugeben.

	$\frac{n-1}{d}$		$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	
	H_α	A	H_α	A
C (einfach gebunden)	5,0	4,86	2,48	2,43
H	1,3	1,29	1,04	1,02
O' (einfach gebunden)	2,8	2,71	1,58	1,56
O'' (doppelt gebunden)	3,4	3,29	2,34	2,29
Cl	9,8	9,53	6,02	5,89
Erhöhung für je eine doppelte Kohlenstoffbindung	2,4	2,00	1,78	1,59

(1) JB. f. 1879, 154; f. 1880, 180; f. 1881, 114. — (2) JB. f. 1881, 112.

R. Nasini (1) bestimmte die *Atomrefraction des Schwefels* und zwar des einwerthig an Kohlenstoff gebundenen durch Untersuchung der Mercaptane und organischen Sulfide, des zweifach gebundenen aus Brechung und Dichte des Schwefelkohlenstoffs. Die Ergebnisse der Untersuchung sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich :

Name der Substanzen	Formel	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$P.\frac{n_\alpha - 1}{d}$	r_α	$\frac{n_A - 1}{d}$	$P.\frac{n_A - 1}{d}$	r_A
Aethylmercaptan . .	C_2H_6S	0,50972	31,60	13,80	0,49823	30,89	13,43
Schwefeläthyl . .	$C_4H_{10}S$	0,52535	47,28	14,28	0,51082	45,97	13,63
Aethyldisulfid . .	$C_2H_{10}S_2$	0,50677	61,83	14,41	0,48979	59,75	13,70
Isobutylmercaptan .	$C_4H_{10}S$	0,52140	49,63	13,93	0,50723	45,65	13,31
Isoamylmercaptan .	$C_5H_{12}S$	0,52500	54,60	14,00	0,51073	53,12	13,34
Isoamylsulfid . . .	$C_{10}H_{22}S$	0,53331	92,80	14,20	0,51983	90,45	13,47
Monothiocarbonsäure-äthyläther . . .	$C_5H_{10}SO_2$	—	—	—	0,42431	56,86	13,65
Carbonyldithioäthyl	$C_5H_{10}S_2O$	—	—	—	0,45484	68,22	13,78
			Mittel	14,10		Mittel	13,53
Schwefelkohlenstoff	CS_2	0,48953	36,23	15,61	0,46411	35,27	15,20

Wurde die Lorenz'sche (n_2-) Formel (2) der Berechnung zu Grunde gelegt, so ergab sich für den einfach gebundenen S die Atomrefraction $r_\alpha = 7{,}87$, $r_A = 7{,}65$, für den doppelt gebundenen $r_\alpha = 9{,}02$, $r_A = 8{,}84$. Die Untersuchung von anorganischen Verbindungen, in welchen der Schwefel als vier- und sechswerthiges Element betrachtet wird, ergab, dafs erhebliche Abweichungen in der Atomrefraction des Schwefels zwischen diesen Verbindungen und den anderen schwefelhaltigen Substanzen auftreten. Eine eingehendere und ausgedehntere Untersuchung soll darüber entscheiden, ob die Ursache hiervon in der wechselnden Werthigkeit des Schwefels zu suchen ist, oder ob der Umstand, dafs der Schwefel ganz oder theilweise mit dem Sauerstoff verbunden ist, die Aenderung der Atomrefraction herbeiführt.

E. Wiedemann (3) berechnete aus Seinen (4) früheren Bestimmungen von *Brechungsexponenten der geschwefelten Koh-*

(1) Ber. 1882, 2878. — (2) S. 170. — (3) Ann. Phys. [2] **17**, 577. — (4) JB. f. 1872, 133 f.

lensäureäther und aus den von Salomon (1) ermittelten Dichten derselben ihre *Molekularrefractionen*. Die folgende Tabelle enthält die aus den beobachteten Gröfsen abgeleiteten Constanten A und B der Cauchy'schen Dispersionsformel, das spec. Brechungsvermögen nach den beiden bei Besprechung der Landolt'schen Arbeit oben S. 170 erwähnten Formeln und die entsprechende Molekularrefraction :

	A	$B . 10^{10}$	$\frac{A-1}{d}$	$\left(\frac{A^2-1}{A^2+2}\right)\frac{1}{d}$	$M . \frac{A-1}{d}$	$M . \left(\frac{A^2-1}{A^2+2}\right)\frac{1}{d}$
I. $CO^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$	1,3773	307	0,387	0,236	45,66	27,86
II. $CO^{OC_2H_5}_{SC_2H_5}$	1,4367	512	0,425	0,256	56,95	34,11
III. $CO^{SC_2H_5}_{SC_2H_5}$	1,5001	937	0,461	0,271	69,15	40,57
IV. $CS^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$	1,4455	548	0,431	0,258	57,82	34,56
V. $CS^{OC_2H_5}_{SC_2H_5}$	1,5083	1000	0,468	0,275	70,26	41,23
VI. $CS^{SC_2H_5}_{SC_2H_5}$	1,5742	1596	0,498	0,286	82,73	47,56

Die isomeren Körper II und IV, III und V zeigen nach dieser Tabelle verschiedene Molekularrefraction.

F. Flawitzky (2) bemerkt, dafs die *Terpene* der Terpentinöle zweiwerthige Kohlenwasserstoffe seien, während für das *Isoterpen* des Citronenöls Vierwerthigkeit angenommen werden müsse. Die Differenz zwischen den von Riban (3) gefundenen und den nach der Zusammensetzung für den Strahl mit unendlicher Wellenlänge berechneten Werthen der Molekularrefraction ist :

für Terebenthen 71,52-69,24 = 2,28
für Isoterebenthen 73,49-69,24 = 4,25,

woraus folgt, dafs die Differenzen der *Molekularrefraction der Terpene* mit ihren Werthigkeitsgröfsen zusammenfallen.

(1) JB. f. 1872, 223. — (2) Ber. 1882, 15. — (3) JB. f. 1874, 398.

H. Schröder hat in einer vorläufigen Mittheilung (1) und in einer ausführlichen Abhandlung : *Untersuchungen über die Abhängigkeit der Molekularrefraction flüssiger Verbindungen von ihrer chemischen Constitution* (2) Sein Refractionssterengesetz (1) definirt und in letzterer Abhandlung durch zahlreiche Anwendungen auf die gesättigten und ungesättigten Kohlenstoffverbindungen, welche aufser C nur noch H und O enthalten, legitimirt, indem Er nach Landolt's Vorgang den empirischen Ausdruck für die Molekularrefraction $P . \frac{n-1}{d}$ Seinen Berechnungen zu Grunde legte. In einer neuesten Publication (3) weist Schröder ferner nach, dafs auch die nach der Lorenz'schen (4) Formel $P . \frac{n^2-1}{n^2+2} . \frac{1}{d}$ berechneten Molekularfractionen Schritt für Schritt zu den nämlichen Resultaten führen und dieselben in noch prägnanterer Weise hervortreten lassen. Dieser letzten Abhandlung sind die nachstehenden Ausführungen des Sterengesetzes entnommen. Die Angaben beziehen sich sämmtlich auf die äufsersten beobachteten Strahlen n_α (roth) und n_γ (violett); den Berechnungen sind die Beobachtungen von Landolt (L) und Brühl (Br) zu Grunde gelegt. — 1) Das Refractionsmafs, d. h. die Differenz zwischen den Molekularrefractionen solcher Verbindungen, welche gleiche Zusammensetzungsdifferenz zeigen, wächst mit dem Atomgewicht, ist also nicht constant, wie Landolt und Brühl angenommen haben. 2) CH_2, CO, O_2 des Carboxyls einer Säure oder eines Esters, OH_2 der Alkohole haben den nämlichen Einflufs auf die Molekularrefraction. 3) Der Einflufs des einwerthig gebundenen O im Hydroxyl OH ist der dritte Theil des Einflusses von CH_2 u. s. w. 4) Die Gleichheit des Einflufses von OH_2 und O_2 ergiebt sich beispielsweise aus folgender Tabelle :

(1) JB. f. 1881, 115. — (2) Ann. Phys. [2] **15**, 636. — (3) Ber. 1882, 994. — (4) S. 170.

			Mr . n_α	Mr . n_γ
1.	Propylalkohol	C_3H_8O	17,42 Br	17,83 Br
	Propionsäure	$C_3H_6O_2$	17,42 L	17,84 L
2.	Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	22,01 Br	22,58 Br
	Buttersäure	$C_4H_8O_2$	22,01 L	22,55 L
3.	Phenylalkohol	$C_5H_{12}O$	26,62 Br	27,26 Br
	Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	26,72 L	27,38 L
4.	Propargyläthyläther	C_5H_8O	24,54 Br	25,28 Br
	Propargylacetat	$C_5H_6O_2$	24,57 Br	25,27 Br
5.	Allyläthyläther	$C_5H_{10}O$	26,39 Br	27,17 Br
	Allylacetat	$C_5H_8O_2$	26,26 Br	27,08 Br
6.	Propyläthyläther	$C_5H_{12}O$	26,79 Br	27,45 Br
	Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	26,88 Br	27,47 Br

5) Aus dem Zusammenhange der erwähnten Thatsachen folgt, dafs in den gesättigten Verbindungen die Atomrefractionen des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs und des einwerthig verketteten Sauerstoffs einander gleich sind. Nennt man diese Atomrefraction eine *Refractionsstere* oder kurz eine *Stere*, so kommen also dem zweiwerthig an C gebundenen Sauerstoffatom in CO zwei Steren zu. Drückt man die Sterenzahl durch eine Ziffer rechts oben neben dem Zeichen eines Elementes, wie die Atomzahl durch eine Ziffer rechts unten aus, so erhält man die Formeln für die Refractionsconstitution. 6) Nach diesem „Sterengesetz" verhalten sich die Molekularrefractionen zweier Verbindungen wie die Summen der Steren ihrer Elemente, also wie zwei ganze Zahlen. 7) Beispielsweise entspricht den Aldehyden jedesmal genau eine Stere weniger, als der entsprechenden Säure.

			Mr . n_α		Mr . n_γ	
1.	Essigsäure	$C_2{}^2H_4{}^4O_2{}^3$	12,93 L	9 . 1,437	13,25 L	9 . 1,472
	Aethylaldehyd	$C_2{}^2H_4{}^4O_1{}^2$	11,50 L	8 . 1,438	11,81 L	8 . 1,476
2.	Propionsäure	$C_3{}^3H_6{}^6O_2{}^3$	17,42 L	12 . 1,452	17,84 L	12 . 1,487
	Propylaldehyd	$C_3{}^3H_6{}^6O_1{}^2$	15,93 Br	11 . 1,448	16,34 Br	11 . 1,485
3.	Buttersäure	$C_4{}^4H_8{}^8O_2{}^3$	22,01 L	15 . 1,467	22,55 L	15 . 1,503
	Butylaldehyd	$C_4{}^4H_8{}^8O_1{}^2$	20,52 Br	14 . 1,466	21,04 Br	14 . 1,503
4.	Isobuttersäure	$C_4{}^4H_8{}^8O_2{}^3$	22,03 Br	15 . 1,469	22,56 Br	15 . 1,504
	Isobutylaldehyd	$C_4{}^4H_8{}^8O_1{}^2$	20,56 Br	14 . 1,469	21,09 Br	14 . 1,506

			Mr . n_α		Mr . n_γ	
5.	Valeriansäure	$C_5{}^5H_{10}{}^{10}O_2{}^3$	26,72 L	18 . 1,484	27,38 L	18 . 1,521
	Valeraldehyd	$C_5{}^5H_{10}{}^{10}O_1{}^2$	25,31 L	17 . 1,489	25,96 L	17 . 1,527
6.	Oenanthsäure	$C_7{}^7H_{14}{}^{14}O_2{}^3$	35,85 L	24 . 1,494	36,74 L	24 . 1,531
	Oenanthol	$C_7{}^7H_{14}{}^{14}O_1{}^2$.	34,20 Br	23 . 1,487	35,03 Br	23 . 1,523

8) Zweifach mit einander verkettete Kohlenstoffatome haben die Atomrefraction $C_1{}^2$, im Amylen und Valerylen, in den Allyl- und Propargylverbindungen unter einer kleinen Erniedrigung der Stere, ohne diese Erniedrigung im Crotonat, mit einer kleinen Erhöhung der Stere namentlich für die brechbaren Strahlen bei den aromatischen Verbindungen. 9) Das Chlor tritt als $C_1{}^4$ in die Verbindungen; wenn es zugleich mit Wasserstoff an ein Kohlenstoffatom gebunden ist mit geringer, wenn ohne Wasserstoff an Kohlenstoff gebunden mit etwas gröfserer Erhöhung des Refractionsmafses. 10) Der Paraldehyd erweist sich als $C_6{}^6H_{12}{}^{12}O_3{}^4$, also ein doppelt verkettetes Sauerstoffatom enthaltend, nicht als $C_6{}^6H_{12}{}^{12}O_3{}^3$. 11) Die Formeln, welche für gesättigte Verbindungen die Refractionsconstitution ausdrücken, stimmen völlig überein mit den Formeln, welche der Volumconstitution dieser Verbindungen Ausdruck geben. Für die mehrfach unter einander verketteten Kohlenstoffatome ungesättigter Verbindungen ändert sich jedoch die Sterenzahl in Bezug auf Raumerfüllung und Lichtbrechung in verschiedener Weise.

J. Thomsen (1) suchte an einigen Beispielen nachzuweisen, dafs der von Brühl (2) vermuthete gesetzmäfsige Zusammenhang zwischen dem *Brechungsvermögen* und der *Verbrennungswärme* der organischen Körper nur ein scheinbarer und zufälliger sei und dafs die qualitative Aenderung in der spec. Verbrennungswärme der Körper durch Oxydation oder Substitution keine brauchbare Grundlage für eine Untersuchung über den Zusammenhang der optischen und thermischen Eigenschaften abgeben könne.

(1) Ber. 1882, 66. — (2) JB. f. 1881, 115.

Ch. Fievez' (1) Abhandlung *„Studium des Sonnenspectrums"* giebt eine sehr genaue Beschreibung und Zeichnung des Sonnenspectrums zwischen $\lambda = 6600$ und $\lambda = 4600$.

M. Langley (2) hat die *Vertheilung der Energie in dem Sonnenspectrum* eines Metallgitters mit einem neuen von Ihm construirten Apparat, dem *Bolometer,* untersucht, welcher eine Temperaturänderung von 0,00001 Centigraden unmittelbar und ohne Zeitverlust zu beobachten gestattet. Er untersuchte das durch Reflexion erzeugte Gitterspectrum und benutzte zur Erzeugung des objectiven Spectralbildes nur einen silbernen Hohlspiegel, weil bei der prismatischen Dispersion und bei der Brechung durch Linsen die Vertheilung der Lichtenergie eine Aenderung erleidet, welche nicht in Rechnung gezogen werden kann, während die Absorption an dem reflectirenden Gitter und dem Silberspiegel sehr klein und experimentell bestimmbar ist. Aus den in Beziehung auf diese Absorption corrigirten Beobachtungsgröfsen wurde die Energie γ berechnet, welche der im Zenith stehenden Sonne entsprechen würde. Es ergab sich auf diese Weise ein Maximum der Energie bei der Wellenlänge $\lambda = 0{,}00058$ mm, also in der Nähe der Spectrallinie D. Aus den Werthen :

für $10000\,\lambda$	= 3,5	mm	. . . . γ	= 145
„	= 4	„	. . . . „	= 302
„	= 5	„	. . . . „	= 837
„	= 6	„	. . . . „	= 975
„	= 7	„	. . . . „	= 846
„	= 8	„	. . . . „	= 581
„	= 9	„	. . . . „	= 390
„	= 10	„	. . . . „	= 293
„	= 11	„	. . . . „	= 274
„	= 12	„	. . . . „	= 260,

wobei das Maximum von $\gamma = 1000$ gesetzt ist, construirte Langley eine Curve, deren Abscissen und Ordinaten die $\lambda \cdot 10^4$ resp. die γ sind, und aus deren Beschaffenheit Er fol-

(1) Ann. Phys. Beibl. **6**, 938. — (2) Ann. chim. phys. [5] **25**, 211.

gende Schlüsse zog : 1) ist die Energie sehr schwach im Ultraviolett, wo man gewöhnlich das Maximum der sogenannten *chemischen* Curve setzt. Aus dem Maximum der photographischen Einwirkung auf Silbersalze sollte aber nur gefolgert werden, dafs die betreffende Strahlengruppe die gröfste Zersetzung dieser Salze veranlafst; 2) die Curve steigt nach dem Blauen zu schnell an und nimmt nach dem Rothen zu langsam ab; das Anwachsen und die Abnahme der Energie erfolgt bei der *thermischen* Curve genau in derselben Weise, wie bei der sogenannten *Lichtcurve*. Diese Folgerungen können, wie uns scheint, auf Neuheit keinen Anspruch machen, wohl aber der Versuch Langley's, die Absorption des Sonnenlichts in der Erdatmosphäre in Rechnung zu ziehen und auf die Vertheilung der Energie des Sonnenlichtes vor Eintritt in dieselbe zu schliefsen.

P. Desains (1) theilt Untersuchungen *über die Anordnung der Wärme in dem dunkeln Theil des Sonnenspectrums* mit. Dieselben wurden mit Prismen von Steinsalz, Flint- und Crownglas ausgeführt. Unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen behielten zwar die Maxima und Minima ihre Lage bei, ihre relative Intensität war aber beträchtlichen Schwankungen unterworfen. Für die bei dem Steinsalzprisma beobachteten Maxima werden die folgenden Wellenlängen angegeben : 2. Max. 0,00096 mm, 3. Max. 0,00113 mm, 4. Max. 0,00164 mm. Das Spectrum der Glasprismen fand sich von viel gröfserer Ausdehnung nach der weniger brechbaren Seite hin. Zugleich mafs Desains die Durchlässigkeit einer Schicht Wasser von 8 mm Dicke für die gesammte Sonnenwärme. Dieselbe variirte zwischen 0,82 und 0,58 bei klarem Himmel.

H. E. Roscoe und A. Schuster (2) theilen eine Untersuchung über das *Spectrum des Terbiums* mit. Der dasselbe liefernde Funken wurde theils nach der von Bunsen (3) angegebenen Methode zwischen mit der Lösung des Metalls getränkten Kohlenspitzen überspringen gelassen, theils direct in

(1) Compt. rend. **94**, 1144; **95**, 433. — (2) Chem. Soc. J. **41**, 283. — (3) JB. f. 1875, 121.

einer dünnen Glasröhre aus der Flüssigkeit selbst gezogen. Das Spectrum, das im Grün in der Nähe von E beginnt, ist sehr schwach, die Linien des als Verunreinigung vorhandenen Yttriums sind stärker als die stärksten Terbiumlinien. Die Messungen wurden ausgeführt in dem Spectrum zweiter Ordnung eines Rutherford'schen Gitters von 17290 Linien auf den Zoll. Es wurden 194 Linien verzeichnet und sieben Grade der relativen Intensität derselben unterschieden. Wir stellen die Linien der drei ersten Grade im Folgenden zusammen :

Wellenl.	Int.	Wellenl.	Int.	Wellenl.	Int.
5371,4	2	5182,8	3	4673,6	3
5367,2	2	5175,4	1	4668,6	2
5352,1	3	5174,6	1	4641,6	3
5349,6	1	5172,3	1	4614,9	3
5347,7	3	5155,2	3	4576,9	3
5342,3	2	5102,9	3	4565,7	3
5340,0	3	5100,1	1	4543,6	3
5320,5	1	5091,9	3	4539,5	3
5318,7	1	5070,7	2	4537,2	2
5306,4	1	5069,2	2	4523,6	3
5301,6	1	5052,3	2	4519,2	3
5300,6	1	5030,4	2	4466,9	1
5281,6	2	5027,9	2	4458,3	3
5280,4	2	5014,6	2	4454,3	2
5270,6	1	4960,9	2	4452,6	2
5268,8	2	4956,6	3	4433,7	1
5254,8	3	4951,7	3	4423,8	2
5251,1	1	4947,6	2	4390,4	3
5250,1	3	4847,0	3	4369,2	3
5218,7	3	4815,0	1	4360,4	3
5197,1	2	4744,8	2	4347,1	2
5192,0	2	4703,5	2	4341,7	2
5190,3	2	4700,2	2	4333,4	3
5185,8	2	4676,1	3	4318,4	3

D. van Monckhoven (1) kündigt weitere Versuche über die Veränderungen der *Spectra der Metalloïde* an, die zeigen sollen, daſs die Temperatur ohne Einfluſs darauf ist.

G. D. Liveing und J. Dewar (2) theilen in einer Note über das *ultraviolette Spectrum der Elemente* mit, daſs Sie mittelst eines Rutherford'schen Gitters von 17296 Linien auf den Zoll,

(1) Compt. rend. 95, 520. — (2) Lond. R. Soc. Proc. 34, 122.

auf photographischem Wege 91 Eisenlinien zwischen den Wellenlängen 2948 und 2327 und 14 Kupferlinien bestimmt haben, sodann durch Vergleichung mit diesen mittelst prismatischer Spectren 584 weitere Eisenlinien und die ultravioletten Linien von Kalium, Natrium, Lithium, Baryum, Strontium, Calcium, Zink, Quecksilber, Gold, Thallium, Aluminium, Blei, Zinn, Antimon, Wismuth und Kohlenstoff. In verschiedenen Fällen beobachteten Sie eine Wiederholung ähnlicher Liniengruppen in regelmäſsig abnehmenden Zwischenräumen und von abwechselnd scharfem und verwaschenem Aussehen.

W. N. Hartley (1) beschrieb die *Photographien der ultravioletten Spectren der Elemente* Li, Na, K; Mg, Zn, Cd; Al, Zn, Tl; Cu, Ag, Hg; C, Sn, Pb; As, Sb, Bi; Fe, Ni, Co; Pd, Au, Pt. Die gröſste Aehnlichkeit zeigt sich bei den Spectren von Fe, Ni, Co, Pd und zwar ist dieselbe am auffallendsten bei Fe und Co. Ebenso zeigt sich bei der Gruppe Mg, Zn, Cd groſse Aehnlichkeit in Zahl, Form und Intensität der Linien. Die Brechbarkeit der starken Linien nimmt mit steigendem *Atomgewicht* zu. Für die letzteren drei Elemente ist die vierte Gruppe der starken Mg-Linien charakteristisch, welche sich in der ersten Gruppe des Zinks und noch einmal unmittelbar unter den stärksten Linien des Magnesiums wiederholt. Auch das Cadmium-Spectrum zeigt eine ähnliche Anordnung dieser Linien. Die Spectra von Cu und Ag sind einander sehr ähnlich und diejenigen von Au und Pt stehen denselben ziemlich nahe. Ferner zeigen die Elemente Sn und Pb, sowie As, Sb und Bi groſse Aehnlichkeit in den photographirten Spectren. Sie sind charakterisirt durch Paare oder Gruppen von langen Linien mit dazwischen liegenden, welche aber nicht mehr in einem bestimmten Theile des Spectrums auftreten. Bei As, Sb, Bi sind die kurzen Linien verwaschen; ähnlich verhält sich Te. Auch die Spectra von Na, Li, K sind einander ähnlich; sie zeichnen sich durch die geringe Anzahl der Linien aus. Li zeigt 13 Linien, von denen 11 lang sind, Na 24 Linien, wovon 5 lang sind, und K

(1) Chem. Soc. J. **41**, 84.

47 Linien mit nur 3 langen. Die Wellenlängen dieser Linien sind stets gröfser als 2800.

W. N. Hartley (1) bemerkt in einer Note über die *Umkehrung von Metalllinien in überexponirten Spectral-Photographien*, dafs einzelne starke Linien durch Ueberexposition umgekehrt erscheinen können, ohne dafs der übrige Theil des Spectrums wesentlich geändert wird. Er macht darauf aufmerksam, dafs es unmöglich sei, aus einer Photographie allein zu entscheiden, ob eine solche Linie Absorption erlitten, oder durch Ueberexponiren umgekehrt sei, empfiehlt daher vergleichende Photographien mit verschiedener Belichtungsdauer.

G. D. Liveing und J. Dewar (2) geben im Anschlufs an eine frühere Mittheilung (3) die Abbildung des brechbareren Theils des *Wasser*spectrums. Dasselbe ist nach Photographien verschiedener Wasserdampf enthaltender Flammen gezeichnet und reicht bis zur Wellenlänge 2810,5; darüber hinaus zeigte keine der Photographien bis zur Grenze der Transparenz der benutzten Kalkspathprismen (etwa 2200) noch Wasserlinien.

G. D. Liveing und J. Dewar (4) beschreiben eine *Vorrichtung für das Studium des Spectrums glühender Dämpfe*, die darin besteht, dafs ein längs seiner Axe mit einer 4 Millimeter weiten Durchbohrung versehener Kohlenstab in einen Kalkblock eingelassen und ein zweiter solider Kohlenstab in ein senkrecht zum ersten angebrachtes Bohrloch des Blockes geführt wird, sodafs sein Ende jenen in der Mitte trifft. Der erste Stab wird mit dem positiven, der letztere mit dem negativen Pol einer Siemens'schen dynamoëlektrischen Maschine verbunden und das Licht, welches aus der entweder beiderseits offenen oder von dem einen Ende her durch ein mehr oder weniger weit eingeführtes Kohlenstäbchen geschlossenen Röhre austritt, der spectralen Zerlegung unterworfen.

D. van Monckhoven (5) hat über die *Verbreiterung der Spectrallinien des Wasserstoffs* Versuche mit Inductionsmaschinen

(1) Lond. R. Soc. Proc. **34**, 84. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **33**, 274; Ann. Phys. Beibl. **6**, 481. — (3) JB. f. 1880, 206. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **34**, 119. — (5) Compt. rend. **95**, 378.

und mit dem galvanischen Lichtbogen angestellt, um zu entscheiden, ob die Temperatur dabei von Einfluſs sei. Als besonders beweisend werden die letztgenannten Versuche bezeichnet, in welchen der Druck des Gases zwischen Atmosphärendruck und 8 mm variirte und wobei der Uebergang namentlich der Linie F von starker Verbreiterung bis zu vollkommenster Feinheit verfolgt werden konnte. Durch Vermehrung oder Verminderung des Elektrodenabstands oder der Stromstärke kann man die Temperatur innerhalb sehr weiter Grenzen ändern, die Linien bewahren aber dabei für denselben Druck immer dieselbe Breite. Monckhoven schlieſst daher, daſs die Temperatur gar nichts mit der Erscheinung zu thun habe, diese vielmehr lediglich vom Druck abhänge.

H. Lagarde (1) hat eine Untersuchung über *die Intensität der Spectrallinien des Wasserstoffs* begonnen. Er giebt als ein erstes Resultat die folgenden Messungen an den Linien $H\alpha$, $H\beta$ und $H\gamma$. Dabei wurde der elektrische Funke von einem gewöhnlichen Ruhmkorff'schen Inductionsapparat geliefert, der von drei Bunsen'schen Elementen getrieben wurde und die Intensität desselben durch Einschaltung verschiedener Längen (R) feinen Neusilberdrahts in den reducirenden Kreis geändert. Die Intensität an den entsprechenden Stellen des Spectrums einer Carcel'schen Lampe, die zum Vergleich diente, ist gleich 1000 gesetzt :

Druck	R	H_α	H_β	H_γ
$6^{mm},5$	14	8,6	5,5	17,2
	10	6,2	7,5	18,1
	6	7,5	12,4	19,6
	2	9,5	22,6	36,7
$0^{mm},542$	14	8,8	25,8	65,8
	10	12,9	34,2	86,1
	6	28,3	72,5	140,2
	2	49,4	152,1	240,9
$0^{mm},010$	14	12,6	39,3	110,9
	10	17,8	55,0	138,8
	6	38,5	94,9	176,4
	2	76,1	183,2	289,6

(1) Compt. rend. **95**, 1850.

Piazzi Smyth (1) theilt mit, dafs Er von den das *Sauerstoffspectrum bei niederer Temperatur* bildenden fünf Linien vier als dreifach erkannt hat, während die fünfte auch bei den angewandten vorzüglichen Apparaten einfach bleibt. Diese vier Linien scheinen genau mit doppelten resp. dreifachen Linien in der Angström'schen Zeichnung des Sonnenspectrums zusammenzufallen, deren Zugehörigkeit zu dem Spectrum eines Elements bisher noch nicht erkannt ist.

B. Hasselberg (2) bemerkt Wüllner (3) gegenüber, dafs das Auftreten des *Schwefelspectrums in Spectralröhren* durchaus nicht an eine Wasserstofffüllung derselben gebunden sei. Er hat es in einer mit Luft gefüllten wahrgenommen. Viel häufiger noch als dieses werde durch das Verdampfen des Glases das *Chlor-* und das *Natriumspectrum* erzeugt. Er beschreibt ein glänzendes Spectrum des letzteren, das in einer mit Wasserstoff gefüllten Röhre bei 55 mm Druck auftrat und nicht nur alle von Thalén verzeichnete Linien, sondern auch jenseits H_β wenigstens drei oder vier der von Liveing und Dewar beobachteten Linienpaare zeigte; die Linie 4982,5 erschien deutlich doppelt; bei 16 mm war das Spectrum noch glänzender, bei 5 mm dagegen fast verschwunden und das Wasserstoffspectrum wieder aufgetreten. Hasselberg glaubt, dafs in Bezug auf alle diese Erscheinungen die Natur des eingeschlossenen Gases nur eine ganz untergeordnete Rolle spiele.

B. Hasselberg (4) zeigte durch genaue Vergleichung eines bei sehr starker Verdünnung von einer Spectralröhre gelieferten Spectrums, das mit einem der von Wüllner (5) der Kohle zugeschriebenen Spectren übereinstimmt, dafs dasselbe dem *Chlor* angehört, das sich wahrscheinlich aus der Glasmasse der Röhre entwickelte. Dasselbe Spectrum beobachtete Hasselberg auch bei einer nach längerem Gebrauch veränderten Geifsler'schen Stickstoffröhre.

(1) Phil. Mag. [5] **13**, 330. — (2) Ann. Phys. [2] **15**, 45. — (3) JB. f. 1881, 125. — (4) N. Petersb. Acad. Bull. **27**, 405. — (5) Ann. Phys. **144**, 493; JB. f. 1871, 162; f. 1881, 123 f.

E. Goldstein (1) vergleicht in einer Abhandlung über das *Bandenspectrum der Luft* das Spectrum des positiven Lichts einer bei $1^1/_2$ cm und geringerem Druck mit Luft gefüllten Röhre mit demjenigen des Kathodenlichts. Frühere Beobachter haben zum Theil mit Entschiedenheit Identität in der Lage ihrer Maxima für beide Spectra in Anspruch genommen, zum Theil entschiedene Differenzen in der Lage der Maxima für positives und für Kathodenlicht behauptet; Goldstein beobachtete, dafs im Allgemeinen eine erhebliche Differenz in der Lage der Maxima stattfindet, dafs aber unter gewissen Versuchsbedingungen beide Spectra vollständig gleich gemacht werden können. Bei stärkerer Verdünnung der Luft nimmt das Kathodenlicht statt der gewöhnlichen blauen eine mehr lila Färbung an; dem Spectrum dieses lilablauen Kathodenlichts wird dasjenige des positiven Lichts gleich, wenn man die Versuchsröhre mit dem positiven Licht mehr und mehr evacuirt, während man die Vergleichsröhre mit dem Kathodenlicht bei constanter Dichte erhält. Auch eine Verstärkung der Entladungsintensität wirkt bis zu gewissen Grenzen in demselben Sinne. Ferner findet Goldstein, dafs die Weite der Röhre auf die Gestaltung des Spectrums von Einflufs ist, insofern bei einer weiteren Röhre eine stärkere Verdünnung erforderlich ist, um das gewöhnliche Spectrum des positiven Lichts in das Kathodenspectrum überzuführen.

A. Wüllner's (2) Bemerkungen zu den obigen Mittheilungen von Hasselberg und Goldstein beziehen sich auf Prioritätsansprüche des Ersteren und auf mifsverständliche Auffassungen Seiner früheren Arbeiten bei beiden.

G. D. Liveing und J. Dewar (3) berichten in zwei Abhandlungen über *die Spectren des Kohlenstoffs und von Verbindungen desselben.* Sie fügen zu den 11 von Angström und Thalén für den sichtbaren Theil des Kohlenspectrums ange-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **84**, 693; Ann. Phys. [2] **15**, 280. — (2) Ann. Phys. [2] **17**, 587. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **33**, 403; **34**, 123.

gebenen Linien 20 im ultravioletten Theil hinzu, welche Sie auf Photographien des zwischen gereinigten Graphitelektroden in verschiedenen Gasen überschlagenden Inductionsfunkens erhalten haben. Die Wellenlängen (mit 10^8 multiplicirt) sind : 39193 (2, verwaschen), 38765 (4), 29950 (4, sehr verwaschen), 29680 (5, sehr verwaschen), 28372 (2), 28363 (2), 27465 (3, sehr verwaschen), 27332 (6, sehr verwaschen), 26407 (4, sehr verwaschen), 25415 (6), 25282 (5), 25236 (5), 25187 (5), 25158 (4), 25140 (5), 25119 (2), 25090 (3), 25066 (5), 24783 (1), 22965 (3). Die in Klammern gesetzten Zahlen bedeuten die Intensität der betreffenden Linien. Sodann werden noch Beobachtungen mitgetheilt über Veränderungen der Kohlengruppen bei Bogenentladung in verschiedenen Gasen und in Flüssigkeiten, über Vacuumröhren und über Flammen, wobei es sich namentlich darum handelt, unter welchen Umständen sie das *Cyanspectrum* zeigen.

K. Wesendonck (1) bespricht ausführlich Seine *Untersuchungen über die Spectra von Kohlenstoffverbindungen*, deren wesentlichste Resultate Er bereits früher mitgetheilt hat (2), und hält Wüllner's Einwänden gegenüber (3) Seine Schlufsfolgerungen aufrecht.

G. D. Liveing und J. Dewar (4) haben, veranlafst durch neuere Untersuchungen, insbesondere diejenigen Wesendonck's (5), die bekannte Erklärung Angström's *über den Ursprung des Spectrums der Kohlenstoffflammen*, nach welcher das Spectrum dem Kohlenwasserstoff zuzuschreiben ist, als unzutreffend erkannt und constatirt, dafs dasselbe ein wirkliches *Kohlenspectrum* ist. Unter den mitgetheilten neuen Beobachtungen sind einige von wesentlichem Interesse. Wasserstoffröhren zeigten bei geringer Beimischung von Cyangas nur Spuren der hellsten Linie des betreffenden Spectrums, während die blauen und violetten Schattirungen des Cyanspectrums hell erscheinen. Röhren, die mit Kohlenoxyd gefüllt waren, zeigten

(1) Ann. Phys. [2] **17**, 427. — (2) JB. f. 1881, 122. — (3) JB. f. 1881, 123. — (4) Lond. R. Soc. **34**, 123; Chem. News **46**, 293. — (5) JB. f. 1881, 122; dieser JB. S. 185.

selbst bei sorgfältiger Ausschliefsung von Luft drei Linien im Indigo, die früher dem Cyan zugeschrieben wurden; da diese Linien also auch ohne Anwesenheit von Stickstoff erscheinen, müssen sie entweder der Kohle selbst oder einer anderen Verbindung zugeschrieben werden. Die Thatsache, dafs das fragliche Spectrum hauptsächlich dann in der Cyanflamme erscheint, wenn dieselbe mit Sauerstoff gespeist wird, scheint darauf hinzudeuten, dafs das Kohlenspectrum durch die hohe Temperatur der Acetylen- und Cyanflamme hervorgerufen wird.

G. D. Liveing und J. Dewar (1) besprechen *das Verschwinden von Spectrallinien und ihre Veränderungen bei gemischten Dämpfen.* Bezüglich des ersten Punkts haben sie besonders das Fehlen von Linien in photographischen Aufnahmen des Spectrums im Auge und zeigen an einigen auf das Magnesiumspectrum bezüglichen Beispielen, dafs man davon noch nicht auf ihr thatsächliches Fehlen im Spectrum schliefsen könne. Sie können z. B. durch gleichzeitig vorhandenes Licht verdeckt werden, oder durch längere Exposition oder Modificationen der Lichterzeugung zum Vorschein kommen. Weiter wird an einigen Fällen erläutert, wie schwache Linien eines Spectrums durch Hinzufügung eines anderen Metalls bedeutend verstärkt werden können, vielleicht dadurch, dafs der hinzugefügte Körper die Verflüchtigung des ersten befördert.

H. W. Vogel (2) tritt in einigen Bemerkungen *über* Lockyer's *Dissociationstheorie* (3) den Folgerungen entgegen, welche Dieser aus der Beobachtung, dafs einzelne *Eisen*linien in dem Spectrum von Sonnenflecken eine Verschiebung erleiden, andere nicht, gezogen hat. Vogel giebt eine andere Deutung dieser Erscheinung; anknüpfend an die Thatsache, dafs die Absorptionsstreifen eines Körpers ihrer Lage nach wesentlich von der Dispersion des Mediums, in dem er gelöst oder incorporirt ist, abhängen, führt Er Lockyer's Beobachtung auf die Einwirkung eines fremden, stark dispergirenden Gases, welches mit

(1) Lond. R. Soc. Proc. **33**, 428. — (2) Berl. Acad. Ber. 1882, 905. — (3) JB. f. 1881, 122.

den Eisendämpfen gemischt ist, zurück und folgert ferner, dafs Krümmung von Absorptionslinien der Sonnenflecke keineswegs immer als Bewegung der absorbirenden Gase in der Richtung der Beobachtungslinie gedeutet werden dürfen, sondern nur dann, wenn alle Linien eines Stoffes an der Krümmung theilnehmen.

C. Pulfrich (1) behauptet gegenüber V. v. Lang (2) die Anwendbarkeit der spectralen Methode bei der *Untersuchung stark absorbirender Körper* neben der Methode der Totalreflection und bestreitet die Folgerungen, welche v. Lang in Beziehung auf die sogenannte *anomale Dispersion* aus Seinen Untersuchungen abgeleitet hat.

J. Chappuis (3) theilt in einem Aufsatz über das *Absorptionsspectrum der Uebersalpetersäure* mit, dafs Er und Hautefeuille bei der Ozonbereitung in einem Gemisch aus Sauerstoff und Stickstoff die gleichzeitige Entstehung einer wasserfreien, höher als Salpetersäure oxydirten Verbindung des Stickstoffs erkannt haben, der sie den Namen „acid pernitrique" (Uebersalpetersäure) geben. Das Absorptionsspectrum dieses Körpers ist besonders durch zwei scharfe schwarze Linien, Nr. 1 und 4 der folgenden Zusammenstellung charakterisirt. Zunächst in der Deutlichkeit folgt 3, dann 6, 7 und 8, die Streifen 2 und 5 sind sehr fein und schwierig wahrzunehmen.

	λ	Breite		λ	Breite
1	668,0–665,0	3,0	5	617,0	—
2	639	—	6	606,0	—
3	632 -628,0	4,0	7	598,0	—
4	628 -625,0	3,0	8	588,5-590,0	1,5

Derselbe (4) hat das *Absorptionsspectrum des Ozons* untersucht und eine Reihe von Banden gefunden, deren Lage

(1) Ann. Phys. [2] **16**, 335. — (2) JB. f. 1881, 130. — (3) Compt. rend. **94**, 946. — (4) Compt. rend. **94**, 858; Ann. école normale [2] **11**, 137.

und Breite in der folgenden Zusammenstellung in Milliontel Millimeter angegeben sind:

	λ	Breite		λ	Breite
1	628,5		7	492,5-491,0	1,5
2	609,5-593,5	16	8	484,5-479,0	4,5 (?)
3	577,0-560,0	17	9	470,0-468,5	1,5
4	547,0-544,5	2,5	10	464,5-460,0	4,5
5	535,0-527,0	6,5 (?)		444,0	
6	508,5-502,0	6,5			

Die Banden 2 und 3 sind die intensivsten und daher als die charakteristischen Ozonbanden immer zuerst zu suchen, dann kommen 5, 6 und 8, dann 10 und 11, nur unter den besten Bedingungen 4, 7 und 9 und am schwierigsten 1. Erniedrigung der Temperatur verstärkt die Banden. Die blaue Flüssigkeit, welche bei der Compression eines Gemisches von Kohlensäure und Ozon erhalten wird, zeigt ebenfalls die charakteristischen Banden 2 und 3.

N. Egoroff (1) hat *Untersuchungen über das Absorptionsspectrum der Atmosphäre* auf dem Observatorium zu Paris mit irdischen Lichtquellen, hauptsächlich elektrischem und Drummond'schem Kalklicht angestellt. Als das elektrische Licht sich auf dem Mont Valerien befand, unterschied man im Spectrum leicht eine grofse Zahl Absorptionsstreifen, die meistens mit denen des Sonnenspectrums identificirt wurden. Es wurde dann weiter die Art ihres Verschwindens bei Näherung der Lichtquelle untersucht.

W. N. Hartley (2) hat Seine *Untersuchungen über die Beziehung der Molekularstructur von Kohlenstoffverbindungen* zu ihren *Absorptionsspectren* fortgesetzt. Eine 11,9procentige Lösung von Blausäure zeigte keine Absorptionsbanden, woraus Hartley schliefst, dafs die einfache Vereinigung eines Atoms Stickstoff mit einem Atom Kohlenstoff keine auswählende Absorption der ultravioletten Strahlen veranlafst. Die Untersuchung der Verbindungen Pyridin, Picolin, Quinolin und Cyanur-

(1) Compt. rend. **93**, 788; **95**, 447. — (2) Chem. Soc. J. **41**, 45.

säure ergab folgende Resultate : *α-Pyridindicarboxylsäure* in absolutem Alkohol gelöst sowohl als in Lösungen von 1 : 1000, 1 : 5000 bis 1 : 50000 zeigte eine starke Absorptionsbande zwischen den Linien 17 und 18 Cd, deren Wellenlänge 2743,4 resp. 2574,2 ist. *δ-Pyridindicarboxylsäure* zeigte in einer Lösung vom Gehalt 1 : 50000 Absorptionsbanden von geringerer Intensität zwischen 17 und 18 Cd und eine continuirliche Absorption bis 22 resp. 23 Cd. *Picolin* in einer Lösung vom Gehalt 1 : 15000 zeigte eine starke Absorptionsbande bei 17 Cd und eine sehr schwache Durchlässigkeit für die jenseits dieser Linie liegenden Strahlen. Bei einer Lösung von 1 : 50000 lag die Absorptionsbande zwischen 17 und 18 Cd; ferner zeigte sich eine verstärkte, aber immerhin noch schwache Durchlässigkeit für die Strahlen von 18 bis 25 Cd. Bei *Chinolin* in Lösung von 1 : 10000 wurde eine schwache Absorptionsbande etwas jenseits 12 Cd gesehen; bei der Lösung 1 : 15000 zeigten sich zwei schmale Banden und eine breite, und noch bei Lösungen von 1 : 50000 ist noch eine schwache Absorption bemerkbar. Von *Cyanursäure* wurde ein schöner Krystall in Wasser gelöst (1 : 200). Eine starke Absorptionsbande erschien in der Mitte zwischen 17 und 18 Cd und erstreckte sich von der Wellenlänge 2687 bis ungefähr 2630. Die jenseitigen Strahlen waren sichtbar bis 22 Cd. Eine Lösung von 1 : 2000 zeigte sich ganz diactinisch.

M. Thollon (1) vergleicht die *Wellenlängen der Spectralbanden von verschiedenen Kohlenstoffverbindungen* (*elektrisches Licht* der Jamin'schen (2) Lampe, *Leuchtgas* oder *Cyangas*, blaue Flamme des Leuchtgases, Comet b 1881).

W. J. Russell und W. Lapraik (3) fanden, dafs das *Absorptionsspectrum des Chlorophylls* durch Erwärmung sowohl als durch die Einwirkung von Säuren und Metallsalzlösungen in derselben Weise verändert wird und geben eine ausführliche Beschreibung dieser Aenderung. Auch die Einwirkung von Alkalien auf das Spectrum wurde genau untersucht und beschrieben. Die Ergebnisse dieser Studien scheinen die An-

(1) Ann. chim. phys. [5] **25**, 287. — (2) JB. f. 1881, 103. — (3) Chem. Soc. J. **41**, 334, 339.

schauung zu rechtfertigen, dafs zwei Modificationen des Chlorophylls existiren.

E. Ketteler und C. Pulfrich (1) haben, frühere (2) Arbeiten fortsetzend, die *Absorptionscurven einiger farbiger Flüssigkeiten* (alkoholischer Lösungen von *Magdalaroth*, *Fuchsin* und *Cyanin*) gemessen. Die numerischen Resultate der mittelst des *Glan'schen Photometers* (3) geführten Untersuchungen sind nicht im Auszuge mittheilbar, ebensowenig die Versuche, Absorptionsberge mit mehreren Maximis in mehrere Einzelberge zu zerlegen. Der Abhandlung ist eine Theorie und Kritik des angewendeten Apparats vorausgeschickt.

W. de W. Abney (4) hat die *violette Phosphorescenz des Calciumsulfids* spectralanalytisch untersucht. Er fand zwei leuchtende Banden, eine starke zwischen F und G und eine schwächere, zwischen E und F beginnende und bis etwa B sich erstreckende. Auch durch Photographie konnte keine weitere Ausdehnung der ersteren nach dem Violetten hin entdeckt werden. Um die erregenden Strahlen zu bestimmen, wurde ein Spectrum von elektrischem Licht auf eine mit phosphorescirender Materie bestrichene Platte entworfen; die Wirkung beginnt etwas näher bei G als das weniger brechbare Ende der vorhin erwähnten Bande und erstreckt sich über H hinaus, aber nicht ins Ultraviolett. Um die auslöschenden Strahlen zu finden wurde ein Spectrum auf einer gleichen, aber vorher erregten Platte entworfen; es ergab sich, dafs alle Strahlen von der Grenze der erregenden an bis ins Ultraroth auslöschend wirken, mit Ausnahme eines Bezirks in letzterem, welcher die niedrigere Octave der erregenden Strahlen darstellt.

E. Dreher (5) versucht, *die Entstehung der Phosphorescenz der sogenannten „leuchtenden Materie“*, welche aus niederen Oxydverbindungen des Schwefelcalciums bestehen soll, theoretisch zu erklären. Derselbe beobachtet, dafs *Aesculin* und

(1) Ann. Phys. [2] **15**, 337. — (2) Pulfrich, JB. f. 1881, 125; Ketteler, Ann. Phys. [2] **12**, 481. — (3) JB. f. 1877, 175. — (4) Phil. Mag. [5] **13**, 212. — (5) Ann. Phys. Beibl. **6**, 685.

*Jod*lösung die Phosphorescenzstrahlen absorbiren, daſs die Materie während der Insolation gar nicht leuchtet und daſs die Phosphorescenz derselben bei — 15° länger anhält als bei + 20° C. Versuche mit *Bromsilber* zeigten, daſs die durch Insolation eingeleitete Zersetzung durch Erwärmung auf 40° wieder rückgängig gemacht wird.

H. Brongersma (1) bestätigt das zuerst von Kerr beschriebene, von anderen Physikern aber angezweifelte Phänomen, daſs *Glas unter der Wirkung der elektrischen Influenz Doppelbrechung* zeigt und sich verhält wie Glas, welches in der Richtung der Kraftlinien zusammengedrückt wird. Betreffs der Versuchsanordnung und der Beschreibung des Phänomens müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen. Im zweiten Theil seiner Abhandlung beschreibt Brongersma im Anschluſs an die Arbeiten von Kerr (2) und Röntgen (3) Versuche über die durch elektrische Influenz erzeugte *Doppelbrechung von Schwefelkohlenstoff*. Die Versuchsanordnung weicht nicht wesentlich von derjenigen Röntgen's ab.

R. F. Glazebrook (4) macht darauf aufmerksam, daſs die meisten Linsen Doppelbrechung zeigen und dadurch zu fehlerhaften Bestimmungen bei der Untersuchung von *Polarisations*erscheinungen Veranlassung geben können.

E. Sarasin (5) hat die *Brechungsindices des Kalkspaths* an zwei parallel der Axe geschnittenen Prismen gemessen. Die Beobachtung der ultravioletten Streifen geschah mittelst eines fluorescirenden Oculars; dabei bemerkt Sarasin, daſs der Kalkspath für diese Strahlen nicht ganz so durchsichtig wie Quarz oder Fluſsspath ist, schon die Linie 26 des Cadmiums (λ = 214,4) wird beträchtlich absorbirt. Die Resultate sind :

(1) Ann. Phys. [2] **16**, 222; Phil. Mag. [5] **14**, 127. — (2) JB. f. 1879, 142; f. 1880, 168. — (3) JB. f. 1880, 168. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **34**, 393. — (5) Compt. rend. **95**, 680.

Linien	Ordentlicher Strahl :		Außerordentlicher Strahl :	
	erstes Prisma	zweites Prisma	erstes Prisma	zweites Prisma
A	1,65000	1,64983	1,48261	1,48251
B	1,65285	1,65288	1,48391	1,48384
Cd_1	1,65501	—	1,48481	—
D	1,65839	1,65825	1,48644	1,48634
Cd_2	1,66234	—	1,48815	—
Cd_3	1,66274	—	1,48843	—
Cd_4	1,66525	—	1,48953	—
F	1,66788	1,66778	1,49079	1,49069
Cd_5	1,66858	—	1,49112	—
Cd_6	1,67023	—	1,49185	—
Cd_7	1,67417	—	1,49367	—
h	1,68036	1,68008	1,49636	1,49640
H	1,68319	1,68321	1,49774	1,49767
Cd_9	1,69325	1,69310	1,50228	1,50224
Cd_{10}	1,69842	1,69818	1,50452	1,50448
Cd_{11}	1,70079	—	1,50559	—
$Cd_{12}\gamma$	1,70716	—	} 1,50857	—
$Cd_{12}\alpha,\beta$	1,70764	—		
Cd_{17}	1,74151	1,74166	1,52276	1,52287
Cd_{18}	1,76050	1,76060	1,53019	1,53059
Cd_{23}	1,80248	1,80272	1,54559	1,54588
Cd_{24}	1,81300	1,81291	1,54920	1,54960
Cd_{25}	1,83090	1,83091	1,55514	1,55538
Cd_{26}	1,84580	1,84592	1,55998	1,56014

C. Bärwald (1) hat die *Hauptbrechungsexponenten des Rutils* an einem Prisma, das aus einem vom Ural (Syssert) stammenden Krystall geschnitten war, gemessen. Er findet :

	n_ω	n_ε
Li-Licht	2,5671	2,8415
Na- „	2,6158	2,9029
Tl- „	2,6725	2,9817.

P. Schwebel (2) hat *photometrische Untersuchungen an Turmalinplatten* angestellt. Die Platten waren aus zwei verschiedenen Turmalinen, einem blauen vom Ural und einem braunen von Brasilien, parallel der Axe, 30 und 60° gegen dieselbe geneigt, geschnitten; die mittelst eines Glan'schen Photometers bestimmten Intensitäten der durchgegangenen ordent-

(1) Zeitschr. Kryst. 7, 167. — (2) Zeitschr. Kryst. 7, 153.

lichen und aufserordentlichen Strahlen werden in Tabellen und Curven dargestellt. Allgemeine Gesetze ergeben sich nicht aufser einer Bestätigung der Babinet'schen (bekanntlich nicht allgemeingültigen) Regel für diesen Fall.

A. Hölzer (1) macht unter dem Titel *Fehlerquelle beim Polarisiren* Mittheilungen darüber, dafs das Saccharimeter von Mitscherlich nicht gestattet, die Drehung der Polarisationsebene durch schwach gefärbte (ihrer Natur nach farblose) Substanzen genau zu messen, wenn man unhomogenes Licht anwendet. Die Ablesungen an dem Apparat von Laurent sind dagegen nahezu unabhängig von einer schwachen Färbung; andere Saccharimeter wurden nicht untersucht.

H. Gall (2) erörtert das Verfahren, beim Soleil'schen Saccharimeter den Werth eines Skalentheils für beliebige optisch active Substanzen zu bestimmen, und berechnet, dafs 20,51 g *Glucose* eine Drehung des Strahles D um 100 Skalentheile = 21,67° hervorbringen. Die Apparate deutscher Construction (Ventzke) unterscheiden sich von den französischen nur durch den verschiedenen Werth der saccharimetrischen Graduirung (0,2604 statt 0,1635 g Saccharose).

J. L. Soret und E. Sarasin (3) haben Untersuchungen *über die Drehung der Polarisationsebene im Quarz* zum Theil nach einer neuen Methode angestellt. Zwischen dem Polarisator und den Analysator wurde eine erste, linksdrehende Quarzplatte von der Dicke E eingeschaltet und eine schwarze Bande zur Coïncidenz mit einer Spectrallinie gebracht, worauf die Stellung des Analysators abgelesen wurde. Dann wurde zu dem ersten Quarz ein zweiter rechtsdrehender von doppelter Dicke 2 E gefügt, wodurch sich der allgemeine Anblick des Spectrums nicht ändert, aber eine Drehung nach rechts um den Winkel Eφ eintritt, wo φ den Rotationswinkel für eine Platte von 1 mm Dicke bedeutet. Darauf bringt man eine schwarze Bande auf dieselbe Linie wie vorher und liest wieder die Stel-

(1) Ber. 1882, 386. — (2) Monit. scientif. [3] **12**, 1201. — (3) Compt. rend. **95**, 635; Arch. ph. nat. **8**, 5, 97, 201.

lung des Analysators ab. Die Beobachtungen mit zwei Quarzplatten von 30 und 60 mm Dicke bei der Temperatur 20° führte zu Zahlen, welche zwischen den Linien A und H sehr gut mit Boltzmann's Formel :

$$\varphi = \frac{7,1082930}{10^6 \lambda^2} + \frac{0,1477086}{10^{12} \lambda^4},$$

in welcher λ die Wellenlänge in Luft bezeichnet, übereinstimmen; jenseits O wird diese Formel ungenau, selbst dann, wenn drei oder vier Glieder der Reihe berücksichtigt werden.

F. Flawitzky (1) folgert aus Untersuchungen *über die Verhältnisse der Rotationsgröfse der Polarisationsebene*, dafs bei bestimmten Bedingungen die Quotienten aus den molekularen Drehungsvermögen solcher Substanzen, welche durch eine chemische Verwandlung in einander übergeführt worden sind, von deren Concentration unabhängig sind, wenn man unter Concentration den Gehalt an optisch activen Molekülen versteht, und dafs eine solche Unabhängigkeit auf die Unveränderlichkeit der optischen Activität bei chemischen Umwandlungen hindeutet. Die Berechnung der molekularen Drehung des Strahles D für verschiedene genetisch verwandte Substanzen ergab, dafs in Fällen, wo man Beweise solcher Unveränderlichkeit hat, die Quotienten der molekularen Drehungsvermögen einfache ganze Zahlen sind. So lieferten die Messungen für *Amylalkohol* und das aus demselben dargestellte *Amyljodür* bei vier verschiedenen Bestimmungen :

$$\frac{[C_5H_{11}J]_D}{[C_5H_{12}O]_D} = -1,98; \; -1,90; \; -1,87; \; -2,14,$$

also nahezu 2; für *Terpentinöl* und sein *Monochlorhydrat* ergab sich :

$$\frac{[C_{10}H_{16}]_D}{[C_{10}H_{16}HCl]_D} = 0,99; \; 1,00; \; 1,14; \; 1,15; \; 1,04; \; 0,96,$$

also nahezu 1.

(1) Ber. 1882, 5; Bull. soc. chim. [2] **38**, 164 (Corresp.).

Th. Thomsen (1) hat *das optische Drehungsvermögen der Aepfelsäure und ihrer Salze bei verschiedenen Temperaturen untersucht*, um zu zeigen, dafs die grofse Veränderlichkeit des Drehungsvermögens dieser Körper mit der Temperatur nicht gestattet, das von Krecke aufgestellte und von Ihm vertheidigte Gesetz der multiplen Drehungen (2) ohne sehr gründliche Voruntersuchungen auf dieselben anzuwenden, wie es G. H. Schneider gethan hat (3). Das Drehungsvermögen wurde bei 10, 20 und 30° C. und bei verschiedenem Procentgehalt an activer Substanz untersucht; die Resultate sind aus den folgenden Tabellen ersichtlich :

Concentr. p	t = 10°	t = 20°	t = 30°	$(\alpha)_D^{10°} - (\alpha)_D^{30°}$
	Aepfelsäure ($H_2 . C_4H_4O_5$) . $(\alpha)_D$:			
64,00	+ 4,10°	+ 2,72°	+ 1,99°	2,11°
53,75	+ 2,52	+ 1,73	+ 0,94	1,58
40,44	+ 1,31	+ 0,54	— 0,12	1,43
28,67	— 0,44	— 0,90	— 1,43	0,99
	Aepfelsaures Kalium ($K_2 . C_4H_4O_5$) . $(\alpha)_D$:			
33,86	— 4,48°	— 5,22°	— 5,85°	1,37°
23,25	— 5,18	— 5,90	— 6,57	1,39
16,29	— 5,62	— 6,35	— 7,09	1,47
	Aepfelsaures Natrium ($Na_2 . C_4H_4O_5$) . $(\alpha)_D$:			
42,75	+ 0,38°	— 0,89°	— 2,04°	2,42°
28,60	— 3,41	— 4,52	— 5,58	2,17
19,51	— 5,30	— 6,36	— 7,41	2,11
14,46	— 5,98	— 7,07	— 7,96	1,98

Bei allen diesen Körpern nimmt mit steigender Temperatur die Linksdrehung zu resp. die Rechtsdrehung ab. Aepfelsäurelösungen von 28 bis 40 Proc. sind bei 10° rechtsdrehend, bei 30° linksdrehend.

P. Schwebel (4) hat das *Drehungsvermögen einiger Nicotinsalze*, nämlich des chlorwasserstoffsauren, essigsauren und

(1) Ber. 1882, 441. — (2) JB. f. 1872, 153; f. 1880, 217; f. 1881, 141. — (3) JB. f. 1881, 142. — (4) Ber. 1882, 2850.

neutralen schwefelsauren Nicotins, in wässeriger Lösung untersucht. Dieselben drehen nach rechts, während das Nicotin bekanntlich linksdrehend ist. Bezeichnet q den Wassergehalt, so ergaben die Beobachtungen die folgenden Formeln für $[\alpha]_D$:

$C_{10}H_{14}N_2 . HCl$	51,50 — 0,7981 q + 0,004238 q^2
$C_{10}H_{14}N_2 . C_2H_4O_2$	49,680 — 0,6189 q + 0,002542 q^2
$(C_{10}H_{14}N_2)_2 . H_2SO_4$	19,77 — 0,05911 q.

Die molekularen Drehungsvermögen des Nicotins und der untersuchten Salze sind : Nicotin — 261,71, Nicotinchlorhydrat + 102,23, Nicotinacetat + 110,29; Nicotinsulfat + 83,43. Ein Gesetz ist in diesen Zahlen nicht zu erkennen.

J. Mauthner (1) untersuchte *das optische Drehungsvermögen des Tyrosins und Cystins.* Für eine Lösung von Tyrosin in Salzsäure (21,07 Gew.-Proc. HCl) ergab sich die spec. Drehung $[\alpha]_D$ = — 7,98°, für eine Lösung in Kalilauge mit 11,598 Gew.-Proc. KHO war $[\alpha]_D$ = — 9,01° bei einer Concentration von 5,8 g in 100 ccm, — 8,86° bei einer Concentration von 11,51 g in 100 ccm. Cystin erwies sich als stark linksdrehend; exacte Messungen der Drehung wurden indessen nicht ausgeführt.

Nach A. C. Oudemans jr. (2) soll das *spec. Drehungsvermögen der Salze* einsäuriger *Alkaloïde* nur von dem letzteren, nicht von der Säure abhängen und ebenso sollen sich die basischen und die neutralen Salze bei den zweisäurigen Alkaloïden untereinander verhalten, aber die neutrale Reihe ein größeres Drehungsvermögen als die basische besitzen. Die Untersuchung erstreckte sich auf die Salze von *Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin, Chinamin* und *Conchinamin.*

H. Tykociner (3) bestätigt die Resultate der oben erwähnten Untersuchung Oudemans' bezüglich der Lösungen von Brucin, Strychnin, Morphin und Codeïn.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **85**, 882. — (2) Rec. Trav. chim. **1**, 18; Arch. Pharm. [3] **20**, 619. — (3) Rec. Trav. chim. **1**, 144 (Ausz.).

O. Hesse (1) erhebt Einwände gegen Oudemans' Folgerungen aus der oben erwähnten Untersuchung, und führt das *Hydrochlorapochinchonin* als Beispiel einer Base an, welche in saurer und neutraler Lösung keinen Unterschied des *spec. Drehungsvermögens* erkennen läfst, obwohl sie zweisäurig ist.

A. E. Oudemans jr. (2) behauptet dem gegenüber auf Grund weiterer Untersuchungen über das *specifische Drehungsvermögen des Apocinchonins* (3) *und des Hydrochlorapocinchonins* (4) unter dem Einflufs von Säuren die Gültigkeit der von Ihm gefolgerten Gesetzmäfsigkeit auch für diese Verbindungen. Die wichtigsten Untersuchungsresultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, in welcher die Columne I die erhaltenen Werthe für das spec. Drehungsvermögen der Lösungen der basischen Salze enthält, während die Zahlen der Columne II für die Lösung der neutralen Salze gelten und Columne III die Maximalwerthe des spec. Drehungsvermögens darstellt :

	Apocinchonin :			Hydrochlorapocinchonin :		
Name der Säure	I.	II.	III.	I.	II.	III.
HCl	+ 171,3°	+ 211,4°	+ 211,5°	+ 193,2°	+ 226,8°	+ 226,8°
HBr	168,7	213,0	213,1	—	225,2	225,2
HJ	175,5	—	—	—	—	—
HNO_3	—	210,7	212,7	194,8	225,3	226,2
Chlorsäure	166,2	215,7	215,4	194,9	228,5	230,7
Ueberchlorsäure	175,2	213,0	218,0	—	228,1 [1]	228,5
Ameisensäure	—	199,9	216,3	—	215,4	229,2
Essigsäure	—	180,3 [1]	205,7	—	—	226,9
Schwefelsäure	164,0	210,7	212,9	192,5	226,3	227,4
Oxalsäure	—	192,4	208,1	—	219,4 [2]	224,5
Phosphorsäure	—	—	213,5	—	—	234,5
Citronensäure	—	—	206,1	—	—	223,4

[1]) 3 Mol. — [2]) 1½ Mol.

W. H. Perkin (5) giebt einen vorläufigen Bericht über Untersuchungen betreffend die *Drehung der Polarisationsebene*

(1) Ann. Chem. **209**, 68. — (2) Rec. Trav. chim. **1**, 173. — (3) JB. f. 1880, 965. — (4) Daselbst S. 967. — (5) Ber. 1882, 1363; Chem. Soc. J. **41**, 330.

durch den Magneten, deren Absicht ist, ein definitives Verhältniſs zwischen der chemischen Zusammensetzung der Körper und dem Vermögen derselben, unter dem Einfluſs des Magneten die Polarisationsebene zu drehen, festzustellen. Die Arbeiten von de la Rive und Becquerel (1) bilden den Ausgangspunkt dieser Untersuchungen, welche dadurch zu scheinbaren Gesetzmäſsigkeiten führen, daſs Perkin ein „molekular-magnetisches Drehungsvermögen" definirt, indem Er die Maſszahlen der magnetischen Drehung, welche für die Längeneinheit der Flüssigkeiten erhalten wurden, auf solche Flüssigkeitssäulen bezieht, welche in demselben Verhältniſs zu einander stehen, wie die Molekulargewichte. Dieses Verhältniſs wird durch die Formel $\frac{\varepsilon . Mw}{\alpha}$ erhalten, in welcher ε die beobachtete Drehung, Mw das Molekulargewicht, α das specifische Gewicht bedeuten. Die folgenden Tabellen sollen zeigen, daſs die Differenz von CH_2 bei den Alkoholen den nämlichen Unterschied des molekular-magnetischen Drehungsvermögens wie bei den Jodiden derselben ergiebt.

Substanz	$\frac{\varepsilon . Mw}{\alpha}$			Mittel	Diff. für CH_2
Wasser	1,00				
Jodmethyl . . .	9,07				1,12
Jodäthyl	10,19				1,20
Jodpropyl . . .	11,39				2,00 = 1,0 × 2
Jodamyl	13,14				
	Bequerel	de la Rive	Perkin		
Methylalkohol . .	—	—	1,62	1,62	1,06
Aethylalkohol . .	2,64	2,78	2,63	2,68	1,06
Propylalkohol . .	3,74	—	—	3,74	1,14
Butylalkohol . .	4,88	—	—	4,88	1,12
Amylalkohol . .	6,06	5,95	—	6,00	

Abney (2) veröffentlicht eine Untersuchung über die *Wirkung des Spectrums auf die Haloïdsalze des Silbers.* Die

(1) JB. f. 1875, 146; f. 1876, 154; f. 1877, 190. — (2) Lond. R. Soc. Proc. 28, 164.

Aufnahmen des Spectrums wurden bei langer und kurzer Exposition, ohne und mit (sechs verschiedenen) Entwicklern auf Papier, Gelatine und Collodium gemacht und die Silbersalze in verschiedener Zubereitung angewandt. Untersucht wurden Jodsilber, Bromsilber (in drei Modificationen), Chlorsilber, Mischungen der beiden ersten im Verhältnifs 1 : 1, 3 : 1, 1 : 3, Mischungen von Jodsilber und Chlorsilber im Verhältnifs 3 : 1 und 1 : 3 und die Resultate durch eine grofse Reihe von Curven dargestellt. — Vgl. übrigens die einschl. Arbeit von H. W. Vogel (1).

D. Tommasi (2) hat das chemische Verhalten des *Bromsilbers unter dem Einflufs des Lichts* untersucht. In einem breiten Glasgefäfs wurde frisch gefälltes Bromsilber unter Wasser drei Monate lang der Wirkung der Sonne ausgesetzt, dabei immer seine Oberfläche erneuert und von Zeit zu Zeit das Wasser gewechselt. Dabei verlor dasselbe nur ungefähr 2,30 Proc. an Brom. Das Bromsilber verhält sich also ganz wie das Chlorsilber (3); nur sehr geringe Quantitäten desselben verwandeln sich bei Belichtung in Ag_2Br und Ag.

H. W. Vogel (4) berichtet über die *verschiedenen Modificationen des Brom- und Chlorsilbers und die Lichtempfindlichkeit* desselben gegen das Sonnenspectrum. 1) Bromsilber in Collodium zeigt ein Maximum der Empfindlichkeit bei G; sie bleibt fast gleich von λ = 410 bis 438. 2) Bromsilber in Gelatinelösungen. Maximum bei λ = 450, bleibt fast gleich von λ = 420 bis 460. Die Empfindlichkeit für alle Farben wird durch Kochen, Digeriren, Behandeln mit NH_3 erhöht. 3) Bromsilbergelatine in Vogel'scher Emulsion (Collodium, Gelatine, Alkohol, Eisessig) (5). Maximum bei F (λ = 360); vermehrte Empfindlichkeit für Grün bis Roth. 4) Bromsilbercollodium bleibt bei Zusatz von Eisessig und Gelatine ungeändert. 5) Bromsilbercollodium mit NH_3 versetzt wie 1). 6) Chlorsilbercollodium; Maximum bei λ = 410. 7) Chlorsilbergelatineemulsion; Maxi-

(1) JB. f. 1881, 135. — (2) Bull. soc. chim. [2] **37**, 291. — (3) Vgl. JB. f. 1879, 1056. — (4) Phot. Mittheil. **19**, 32; Ann. Phys. Beibl. **6**, 489. — (5) JB. f. 1881, 136.

mum bei H'' Fraunhofer, ziemlich gleich von $\lambda = 309$ bis 403. Die Stelle des Empfindlichkeitsmaximums verändert sich bei wechselnder Durchsichtigkeit der Atmosphäre.

Jodin (1) bespricht die *photochemische Reaction des Ferrioxalats.* Bekanntlich wird dieses oder vielmehr eine gemischte Lösung von Eisenchlorid und Oxalsäure unter Einwirkung des Lichtes zerlegt. Jodin hat gefunden, daſs die Intensität der Wirkung eine sehr verschiedene ist je nach der Concentration der Lösung und dem Mischungsverhältniſs der beiden Bestandtheile. Dabei wird auch eine *thermische* Eigenthümlichkeit des *Eisenchlorids* erwähnt : dasselbe erwärmt sich der Sonne ausgesetzt um 5 bis 6° mehr als andere ähnlich gefärbte Flüssigkeiten.

H. W. Vogel (2) berichtet *über eine Substanz zur Erkennung der chemischen Wirkung des gelben Lichts. Nitroprussidnatrium* mit alkalischen Schwefelmetallen versetzt giebt eine schöne Violettfärbung, welche durch eine chemische Wirkung des gelben Lichts sehr schnell gebleicht wird. Die violette Flüssigkeit zeigt einen starken Absorptionsstreifen im Gelben und Gelbrothen; aus der Schnelligkeit des Verschwindens dieses Streifens kann man auf das Intensitätsverhältniſs verschiedenen gelben Lichtes schlieſsen.

H. W. Vogel (3) benutzt die A. Taylor'sche *Diaphragmenskale* als *Photometer zur Messung der chemischen Wirkung des Lichts.* Dieselbe besteht aus einer dünnen Metallplatte, die auf einem Holzblock mit 24 cylindrischen, innen geschwärzten Röhren geschraubt ist. In die Platte sind Löcher derart gebohrt, daſs über dem ersten Rohr sich ein Loch, über dem zweiten zwei u. s. w. befinden. Am unteren Ende sind die Röhren durch eine Blechplatte geschlossen, in welcher Nummern, die die Zahl der über der Röhre befindlichen Löcher angeben, angebracht sind. Hinter diese kommt eine Trockengelatineplatte (4). Der ganze Apparat wird einem durch ein kleines Fenster beleuchteten Reiſsbrett in 1 m Entfernung gegenüber gestellt,

(1) Compt. rend. **94**, 1315; Ann. chim. phys. **27**, 426. — (2) Ann. Phys. Beibl. **6**, 490. — (3) Ann. Phys. Beibl. **6**, 488. — (4) JB. f. 1880, 1390.

welches mit photographischem Rohpapier überzogen ist. Die Zahl, welche bei der Entwicklung eben noch erscheint, dient als Mafs für die Helligkeit. Um bei Platten aus verschiedenen Gelatineemulsionen vergleichbare Messungen zu erhalten, müssen dieselben auf ihre Empfindlichkeit geprüft werden. Diefs geschieht am besten, wenn man den Apparat mit zwei Taylor'schen Skalen versieht, so dafs beide Platten gleichzeitig derselben Beleuchtung ausgesetzt werden können. Die Zahlen, welche dann die Platten zeigen, geben das Empfindlichkeitsverhältnifs an.

G. G. Stokes (1) erklärt die Ursache des *hellen Randes*, den man *auf Photographieen oft unmittelbar an der äufseren Grenze dunkeler gegen den Himmel gesehener Gegenstände* bemerkt, aus der antagonistischen Wirkung der brechbareren und der wenig brechbaren Strahlen auf die empfindliche Platte, welche z. B. auch hervortritt, wenn eine bestimmt präparirte Platte ganz kurz dem diffusen Tageslicht und dann in einem dunkeln Raum dem reinen Spectrum ausgesetzt wird. Während hier die brechbareren Strahlen in der gewöhnlichen Weise wirken, löscht ein Theil der weniger brechbaren die Wirkung des diffusen Tageslichts wieder aus. Die photographischen Objective sind nun für die chemischen Strahlen corrigirt, daher ist bei der Abbildung eines dunkeln Gegenstands vor hellem Hintergrund der Uebergang von Dunkel zur vollen Helligkeit für sie ein plötzlicher, für die weniger brechbaren Strahlen dagegen ein allmählicher; für einen gerade an der Grenze gelegenen Punkt des Hintergrunds wirkt also nicht die volle Intensität der letzteren den ersten entgegen, sein Bild mufs demnach heller erscheinen als das eines entfernter gelegenen Punkts. Zur Vergleichung werden analoge Erscheinungen bei *phosphorescirenden Körpern* herangezogen.

W. N. Hartley (2) macht eine vorläufige Mittheilung über *Photographie der Spectren in Beziehung zu neuen Methoden*

(1) Lond. R. Soc. Proc. **34**, 63. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **34**, 81.

der quantitativen chemischen Analyse (1). Er läfst den zu photographirenden Funken auf eine Salzlösung überschlagen und erhält die Spectren der vorhandenen Metalle; die nichtmetallischen Bestandtheile geben keine auffallenden Linien. Einige Versuche wurden angestellt bezüglich der nachweisbaren Substanzmengen. Calcium, Silber und Kupfer waren zu erkennen in Lösungen, die $^1/_{1000}$ Procent derselben, Mangan in solchen, die $^1/_{10000}$ Procent enthielten.

(1) Vgl. Vierordt, JB. f. 1875, 901.



Anorganische Chemie.

Vorlesungsversuche.

A. W. Hofmann (1) theilt eine Reihe neuer Vorlesungsversuche mit. Um das *Volumverhältnifs der elektrolytisch aus Salzsäure entwickelten Elementarbestandtheile* zu zeigen, wird besser an Stelle der gewöhnlich angewandten geraden Röhre eine U-förmig gebogene in Anwendung gebracht, durch welche man bis zu dem Augenblick, in welchem man die zur Absorption des Chlors dienende Jodkaliumlösung eintreten läfst, die elektrolytisch entwickelten Gase hindurchstreichen läfst. Um zu zeigen, dafs bei der *Bildung der Salzsäure aus Chlor und Wasserstoff* keine Veränderung in dem Volumen eintritt, führt Er folgenden Versuch aus. In einem mit trockener Luft erfüllten Zweiliterballon hängt ein kleines, vor der Lampe geblasenes Chlorknallgasgefäfs von ellipsoïder Form. Der Ballon ist mit einem Korke verschlossen, welcher ein Quecksilbermanometer trägt, in welchem der Stand des Quecksilbers auf beiden Seiten durch Kautschukringe bezeichnet wird. Wenn der Kork schliefst, bringt man das Chlorknallgas mittelst des Magnesiumlichtes zur Explosion, worauf schon nach wenigen Augenblicken das Quecksilber in beiden Schenkeln des Manometers wieder im Niveau

(1) Ber. 1882, 2656 bis 2677.

stehen wird. Zum Gelingen des Versuches ist erforderlich, daſs jeder äuſsere Temperaturwechsel vermieden wird und daſs ferner die Luft im Ballon absolut trocken ist. — Um die *Gewichtszunahme bei der Verbrennung* zu zeigen, wendet Er Magnesiumdraht an, dessen Verbrennung in einem geschlossenen Zweiliterballon vorgenommen wird, indem man die 0,3 bis 0,5 g wiegende Magnesiumspirale entweder unmittelbar über der Mündung des Ballons entzündet und dann in den Ballon einführt, oder daſs man das Magnesium in dem völlig abgesperrten Luftraum mit Hülfe eines durch Elektricität glühend gemachten Platindrahts entzündet. Noch instructiver wird der Versuch, wenn man anstatt Magnesium Phosphor in einem abgesperrten Luftvolumen verbrennt; der Phosphor befindet sich in einem kleinen eisernen Löffel oder Porcellantiegel unterhalb einer durch den Kork hindurchgehenden, an beiden Enden offenen Glasröhre, durch welche man zur Entzündung des Phosphors einen kurzen erwärmten Kupferdraht hindurchfallen läſst. Die Verbrennung geht ruhig und langsam vor sich; im Anfang zeigt das Manometer eine kleine Erhöhung des Drucks. Das Gewicht des Apparats hat sich nicht geändert. Wenn das Manometer keine weitere Luftverdünnung mehr zeigt, öffnet man den Hahn; sofort strömt Luft ein, was man durch Einschaltung einer kleinen Pfeife auch hörbar machen kann und eine erhebliche Gewichtszunahme läſst sich nun erkennen. — Zur Veranschaulichung der *Gleichvolumigkeit der Kohlensäure mit dem bei ihrer Bildung verbrauchten Sauerstoff* wendet Er statt des früheren (1) jetzt folgenden Apparat an. Ein mit trockenem Sauerstoff gefüllter Ballon trägt mittelst eines gut schlieſsenden Korkes ein Quecksilbermanometer. Neben demselben durchsetzt den Kork eine oben und unten offene und unten etwas verengte Glasröhre, welche oben mit einem Kork geschlossen wird. Durch diese Röhre wird das an einem Ende schwach glimmende Kohlenstäbchen in den Ballon geworfen. Dasselbe ist dünn genug, um die Röhre auch an ihrer verengten Stelle passiren zu können und würde daher in den Ballon hineinfallen, wenn nicht der obere Theil mit einem Draht umwickelt

(1) JB. f. 1869, 188.

wäre, durch den es in der Glasröhre hängen bleibt. Die Verbrennung erfolgt ganz ruhig und nach dem Erkalten des Apparats stellt sich das Quecksilber in beiden Schenkeln wieder ins Niveau. Die Kohlenstäbchen erhält man dadurch, dafs man sich einen steifen Teig von Kienrufs mit etwas Gummiwasser bereitet, diesen durch ein Glasrohr treibt und die erhaltenen Stäbchen nach dem Trockenen in einem Kohlensäurestrom ausglüht. Um auf ähnlichem Wege auch die *Gleichvolumigkeit des Schwefeldioxyds mit dem darin enthaltenen Sauerstoff* zu zeigen, ist der Apparat zu empfindlich. Beim Verbrennen von Schwefel im Sauerstoff bildet sich stets etwas Schwefeltrioxyd, so dafs ein etwas zu kleines Gasvolumen beobachtet wird. Um die *Verbrennung von Sauerstoff in Wasserstoff*, oder von *Chlor in Schwefelwasserstoff* u. s. w. zu demonstriren, bedient Er sich einer 500 bis 600 ccm fassenden Glaskugel mit offenen Röhrenansätzen, durch welche man von unten nach oben einen starken Wasserstoff- oder Schwefelwasserstoffstrom leitet, während man den Sauerstoff oder das Chlor (aus einer umgebogenen Röhre ausströmend) durch die an der oberen Mündung brennende Flamme einführt. — Dafs der *Wasserdampf leichter ist als die Luft,* ergiebt sich, wenn man den Dampf durch eine Röhre ziehen läfst, welche mit zwei Ansätzen in entgegengesetzter Richtung versehen ist. Im Anfang des Versuchs ist die nach unten mündende Röhre offen, während die in horizontaler Richtung und die nach oben gehende Röhre mit Korken verschlossen sind. Das Wassergas kann jetzt nur durch die nach unten gehende Röhre entweichen. Oeffnet man jetzt die horizontale Röhre, so entweicht nach unten kein Gas mehr, und wird zuletzt auch die nach oben gehende Röhre geöffnet, so wird das Wassergas nur noch aus dieser Röhre entweichen. — Zur Demonstration der *volumetrischen Beziehung zwischen flüssigem und gasförmigem Wasser* wendet Er eine starke, etwa 300 ccm fassende Glaskugel an, welche mit zwei einander gegenüberstehenden engen Glasröhren versehen ist, von denen die obere mittelst eines Glashahns geschlossen werden kann. Die Kugel ist so aufgehängt, dafs die nach unten gehende offene Röhre etwa 1 cm von dem Spiegel

einer Quecksilberwanne entfernt ist. Man läſst nun 5 bis 6 Minuten einen kräftigen Wassergasstrom durch den Apparat hindurchstreichen und senkt dann denselben in das Quecksilber ein, indem man gleichzeitig den Glashahn schlieſst. Alsbald beginnt das Quecksilber in der Kugel aufzusteigen und nach kurzer Zeit hat sich das Wasser als kurzer dünner Faden unter dem Glashahn angesammelt, während die Kugel von Quecksilber erfüllt ist. — Um das *Dichtigkeitsmaximum des Wassers* zu zeigen, dient eine unten geschlossene Glasröhre von 15 cm Länge und 2 cm Durchmesser. Dieselbe ist mit destillirtem Wasser gefüllt, in welchem ein gefärbter Glaskörper bei 4° gerade noch schwimmt. Steigt die Temperatur über oder fällt sie unter die genannte, so sinkt der Glaskörper. — Bei der *Zerlegung des Wassers durch Natrium*, wenn dieselbe in der Weise ausgeführt wird, daſs man die auf dem Wasser schwimmende Natriumkugel mit einem löffelförmig gebogenen Drahtnetz fängt und unter die Mündung des mit Wasser gefüllten Cylinders bringt, ereignen sich häufig heftige Explosionen, dadurch veranlaſst, daſs unter dem Löffel eine Luftblase zurückbleibt und daſs das an der freien Bewegung gehinderte Natrium sich entzündet und die Verpuffung des Knallgases herbeiführt. Man kann den Löffel jedoch vollständig entbehren, wenn man die Natriumkugel auf einer langen Nadel aufspieſst und unter die Mündung des Cylinders bringt, wo sie sich alsbald von der Nadel ablöst, um in dem Wasser aufzusteigen. — Der bekannte Versuch, das *Wasser in einem Eudiometer durch den elektrischen Strom zu zerlegen und die entwickelten Gase durch den Funken wieder zu vereinigen,* läſst sich bequem und sicher in der U-röhre ausführen, welche zu diesem Ende im zugeschmolzenen Schenkel oben mit Funkendrähten, etwas tiefer mit Polplatten versehen ist. Der Bug der U-röhre wird bis in die Nähe der Polplatten mit Quecksielber gefüllt, der obere Theil des geschlossenen Schenkels enthält das angesäuerte Wasser. Man verschlieſst den offenen Schenkel mit einem Kork, läſst das Quecksilber aus dem Ablaſshahn abflieſsen, hängt alsdann die Polenden einer Inductionsmaschine in die Oesen der Funkendrähte und setzt den an den Polplatten zur

Wirkung kommenden elektrischen Strom in Bewegung. Sobald das Niveau der Flüssigkeit bis unter die Funkendrähte herabgedrückt ist, springt der Funken über und entzündet das Knallgas und zwar in Folge der Verdünnung ohne allen Stofs.

Zur *volumetrischen Analyse des Ammoniaks* bedient Er sich einer U-Röhre von besonderer Anordnung, darin bestehend, dafs der eine oben mit einem eingeriebenen Stöpsel versehene Schenkel in der Nähe des Buges, dem Ablafshahn im anderen Schenkel gegenüber, aber etwas höher, gleichfalls einen Glashahn (Scheidehahn) trägt. Da der Stöpsel öfter aufgebunden werden mufs, so ist er mit einer Kerbe versehen. Zunächst wird der Raum zwischen Scheidehahn und Stöpsel, der durch Kautschukringe in drei gleiche Volume getheilt ist, von dem offenen Schenkel aus mit reinem Chlorgas gefüllt, indem man es solange hindurch strömen läfst, bis es von Natronlauge vollständig absorbirt wird. Nun wird das Chlor durch Aufsetzen des Stöpsels und Umdrehen des Scheidehahns abgesperrt, und der offene Schenkel, nachdem durch Ausspülen mit Wasser alles Chlor entfernt ist, mit Ammoniakflüssigkeit gefüllt. Man öffnet zweckmäfsig den Glasstöpsel noch einmal, um das Chlor die Tension der Atmosphäre annehmen zu lassen, dreht nun den Apparat um, damit eine unter dem Scheidehahn haftende Luftblase entweiche und läfst durch vorsichtiges Oeffnen des Hahns 10 ccm Ammoniakflüssigkeit in das Chlor eintreten, schliefst wieder, läfst das überschüssige Ammoniak durch den Ablafshahn ausfliefsen und schüttelt 3- bis 4 mal, bis die Flüssigkeit nicht mehr schäumt. Nun wird der offene Schenkel mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 auf 20 Vol. H_2O) gefüllt, die am Scheidehahne sitzende Luftblase durch Umdrehen entfernt und der Schwefelsäure durch Oeffnen des Hahns Zutritt zu dem Ammoniak gestattet. Die vorher durch Lackmustinctur blau gefärbte Flüssigkeit röthet sich und erfüllt nach dem Adjustiren der Flüssigkeit in beiden Schenkeln zwei Drittheile des Raums zwischen Stöpsel und Scheidehahn. An die Stelle von 3 Vol. Chlor ist 1 Vol. Stickstoff getreten. — Zur Veranschaulichung der *volumetrischen Beziehung des Ammoniak-*

gases zu dem in ihm enthaltenen Stickstoff dient die Entwickelung des Stickstoffs aus Ammoniaksalzen mit alkalischer Bromlösung, welche in dem oben beschriebenen Apparat ausgeführt werden kann. Der zwischen Glasstöpsel und Scheidehahn befindliche Raum der Röhre, welcher durch einen Kautschukring in zwei gleiche Volumina getheilt ist, wird zunächst mit reinem trockenem Ammoniak gefüllt, indem man dasselbe bei geöffnetem Scheidehahn von dem offenen Schenkel aus durch die ganze Röhre streichen läſst, bei fortdauerndem Strom den Glasstöpsel aufsetzt und den Scheidehahn schlieſst. Nun wird das Ammoniak in dem offenen Schenkel durch Ausspülen mit Wasser entfernt und dieser Schenkel mit einer aus 20 ccm Brom und 300 ccm 10 procentiger Natronlauge bereiteten Lösung gefüllt. Durch Umdrehen des Apparats läſst man zuerst die an dem Scheidehahn sitzende Luftblase entweichen und bringt dann durch Oeffnen des Hahns die Bromlösung mit dem Ammoniakgas in Berührung. Hierauf wird der Hahn geschlossen und der ganze Apparat umgeschüttelt; nach Wiederöffnen des Hahns tritt dann die Flüssigkeit in den Ammoniakschenkel ein, bis sie die Hälfte des Compartiments zwischen Stöpsel und Scheidehahn erfüllt hat. — Für Vorlesungszwecke bedient Er sich mit Vortheil der *verflüssigten Gase*, welche das Gas (schweflige Säure, Ammoniak, Stickoxydul) momentan und in beliebigem Strome zu Verfügung stellen. Für die Condensation und Aufbewahrung der flüssigen schwefligen Säure benutzt Er in neuer Zeit einen aus Kupfer verfertigten Apparat. Für die Condensation und Aufbewahrung des Ammoniaks dient Ihm die schmiedeiserne Flasche des Natterer'schen Apparats. Er macht bei dieser Gelegenheit interessante Angaben über die *Verwendung verflüssigter Gase in der Industrie,* besonders über die Anwendung des *Stickoxyduls* als Anästheticum in der Zahnheilkunde, der *flüssigen Kohlensäure* in der *Eisenindustrie* zur Dichtung von Stahlgüssen in geschlossener Form u. s. w. — Zur Demonstration des bei der *Schwefelsäurefabrikation wesentlichen Moments der alternirenden Oxydation und Reduction des Stickoxyds* bedient Er sich einer U-Röhre, deren Schenkel ver-

schiedene Durchmesser haben. Der engere oben offene Schenkel hat unten den gewöhnlichen Abflufshahn, der weite Schenkel ist oben mittelst eines Dreiwegehahns geschlossen. Der Apparat läfst sich auch so anordnen, dafs beide Schenkel durch eine etwas längere starke Kautschukröhre verbunden sind, was den Ablafshahn der engen Röhre entbehrlich macht. Bei der Anstellung des Versuchs beschickt man den mit Quecksilber gefüllten Apparat zunächst mit etwa 40 ccm Stickoxyd und bezeichnet den Stand des Quecksilbers mit einem Papierstreifen; dann läfst man etwa 60 ccm reines Schwefeldioxyd, am besten aus einem das verflüssigte Gas enthaltenden Apparat, eintreten. Beide Gase mischen sich ohne Veränderung. Der reine trockene Sauerstoff, welcher nunmehr in den Apparat gelassen wird, mufs genau das halbe Volum SO_2, also in dem gegebenen Falle 30 ccm betragen, was man durch Abmessen in einem gewöhnlichen Vorlesungseudiometer leicht erreichen kann. Beim Eintreten des Sauerstoffs bilden sich rothe Dämpfe, während sich das Gasvolumen vermindert; es ist jetzt noch nöthig, die Reaction durch Wasserdampf zu vollenden. Beim Eintreten des Dampfes zeigen sich vorübergehend die Bleikammerkrystalle, welche sich aber schnell unter Aufbrausen zersetzen. Nachgerade sind auch die rothen Dämpfe verschwunden und nach der Abkühlung und dem Adjustiren des Quecksilbers hat man wieder das ursprüngliche Volumen des farblosen Stickoxyds, während auf dem Quecksilber eine dünne Schicht von Schwefelsäure schwimmt. Der Versuch läfst sich auf die gleiche Weise wiederholen; bequemer aber ist es, wenn man eine bereits vorbereitete Mischung von SO_2 und O_2 (im Verhältnifs 2 Vol. zu 1 Vol.) hinzutreten läfst und diese dann durch Wasserdampf in Schwefelsäure verwandelt. In Folge der Löslichkeit des Stickoxyds vermindert sich das Volumen des Stickoxyds bei wiederholten Versuchen um ein Geringes. — Zur Demonstration des Dulong-Petit'schen Gesetzes bezüglich der *Gleichheit der Atomwärme* bedient Er sich zweier grofser gleichgehender Quecksilberthermometer, deren Gefäfse so angeordnet sind, dafs sie die mit einander zu vergleichenden Metalle auf-

nehmen können. Die am unteren Ende dieser Gefäſse angeschmolzenen, im Lichten etwa zwei Millimeter weiten Glasröhren, in denen die Ausdehnung des Quecksilbers gemessen wird, sind nach oben umgebogen, so daſs jedes Thermometer eine Art U-Röhre bildet. Die cylindrisch geformten Gefäſse haben eine Höhe von 15 bis 16 cm und einen Durchmesser von 3,5 cm, in dieselben sind oben offene, unten geschlossene Glasröhren von etwa 2,5 mm Durchmesser eingeschmolzen, welche beinahe bis auf den Boden reichen. Nur der oben geschlossene Raum zwischen den beiden Glaswänden ist mit Quecksilber gefüllt. Auf diese Weise sind zwei von Quecksilberwänden umfangene Hohlcylinder entstanden, welche zur Aufnahme der erwärmten Metallstäbe bestimmt sind. Die beiden auf ihre Atomwärme mit einander zu vergleichenden Metalle stehen in Form von Cylindern zur Verfügung, welche im Gewichtsverhältniſs der Atomgewichte gearbeitet sind und bei denen man überdieſs dafür zu sorgen hat, daſs sie gleiche Gesammtoberfläche und gleiche Ausstrahlungsflächen besitzen, was man am einfachsten dadurch erreicht, daſs man von dem Metall mit dem kleineren Atomgewicht einen hohlen Cylinder herstellt, der genau den Durchmesser und die Höhe des schwereren Metallcylinders besitzt. Am zweckmäſsigsten wendet man Zink- und Bleicylinder an, welche in einem Oelbad auf 150 bis 170° erhitzt und möglichst rasch und gleichzeitig in die beiden neben einander befindlichen Thermometergefäſse eingeführt werden, deren Böden mit einer dicken Lage von Baumwolle bedeckt sind. Der vorstehende Versuch wird zweckmäſsig mit noch zwei anderen verbunden, von denen der eine den gleichen Gang der beiden Thermometer nachweist, wenn sie mit zwei gleichwiegenden Cylindern desselben Metalls beschickt werden, der andere aber zeigt, wie dieser gleiche Gang sofort aufhört, wenn die gleichwiegenden Cylinder aus verschiedenen Metallen bestehen. — Zur Anstellung eines Versuchs über die *Aequivalenz von Blei und Zink* dient ein glatt abgedrehter Zinkcylinder von bekanntem Gewicht. Der Cylinder wird dann leicht gefettet in eine concentrirte Lösung von Bleiacetat eingehängt. Im Laufe einer Viertel-

stunde hat sich genug Blei abgeschieden, welches sich mit dem Finger als compacter Metallring abstreifen und zwischen Fliefspapier trocknen läfst. Mittelst einer gewöhnlichen Handwage läfst sich zeigen, dafs das Gewicht des ausgeschiedenen Bleis mehr als dreimal soviel beträgt, als der Gewichtsverlust, den der Zinkcylinder erlitten hat. — Ein *umgekehrter Leidenfrost'scher Versuch* läfst sich mittelst des kleinen Platinkolbens anstellen, welcher in neuerer Zeit von Ihm (1) benutzt wird, um die Wasserbildung aus ihren Componenten zu zeigen. Ist der Kolben durch das gleichzeitige Einleiten von Wasserstoff und Sauerstoff weifsglühend geworden, so kann man ihn nunmehr in kaltes Wasser eintauchen, ohne dafs auch nur das leiseste Aufzischen stattfände. Die Kugel des Kolbens hüllt sich in eine scharf abgegrenzte durchsichtige Wassergasatmosphäre, innerhalb welcher sie ruhig weiter glüht. Die Dauer der Erscheinung wechselt je nach der Temperatur, welche das Metall angenommen hat. Ist die Hitze bis zur beginnenden Weifsgluth gesteigert worden, so glüht die Kugel unter Wasser 10 Secunden lang unverändert fort, dann verschwindet die Gluth und es tritt unter Zischen die Berührung mit dem Wasser ein. Wendet man statt Wasser starke Ammoniakflüssigkeit an, so beobachtet man dasselbe Fortglühen der Kugel in der Gasatmosphäre, die Erscheinung gewinnt aber noch an Interesse, indem sich nunmehr eine grünlichgelbe züngelnde Ammoniakflamme über der wallenden Oberfläche der Flüssigkeit erhebt.

V. Meyer (2) wendet zur Demonstration der Thatsache, dafs *reines Wasser nicht farblos, sondern blau ist*, fünf weite dünnwandige Glasröhren von 40 mm im Lichten und circa $1^1/_2$ m Länge an, welche mittelst Stücke aus weitem Gummischlauch verbunden und so in eine Röhre von $7^1/_2$ m Länge verwandelt werden. Die beiden Enden sind durch ebene Glasplatten, die durch angekittete Metallhülsen festgehalten werden, verschlossen. Die Hülsen tragen überdiefs seitlich kurze Zuleitungsröhren von Messing, welche zum Füllen dienen. Die Röhre wird genau

(1) JB. f. 1879, 171. — (2) Ber. 1882, 297.

horizontal gelegt und mit einem schwarzen Tuche umgeben. Blickt man durch die leere Röhre, so erscheint das Gesichtsfeld absolut farblos, wird die Röhre aber mit destillirtem Wasser gefüllt, so sieht man beim Hindurchblicken ein intensiv grünblaues Feld. Bei Gaslicht tritt statt des blauen eine intensiv grüne Farbe auf. — *Die Umwandlung des gelben Phosphors in den rothen* durch Erhitzen über den Siedepunkt läfst sich sehr einfach im Diphenylamindampf ausführen. Einige Stückchen reinen durchsichtigen Phosphors werden in ein kurzes starkwandiges Glasrohr eingeschmolzen, dessen Capillare hakenförmig umgebogen ist und das mittelst derselben in einen Dampfmantel, wie er zur Dampfdichtebestimmung nach dem Luftverdrängungsverfahren dient, eingehängt wird. Schon nach wenigen Minuten, nachdem das Diphenylamin zum Sieden erhitzt ist, sieht man den Inhalt des Rohrs sich in eine feurig-rothe Masse von amorphem Phosphor verwandeln.

Max Rosenfeld (1) empfiehlt, um die *Zersetzung des Wassers durch glühendes Eisen* in einer Glasröhre zu demonstriren (2), feines Eisenpulver (ferrum alkoholisatum) anzuwenden, welches in der Menge von 3 bis 4 g in ein kurzes Verbrennungsrohr gebracht und mit einer gewöhnlichen Lampe erhitzt, beim Darüberleiten von Wasserdampf einen gleichmäfsigen und reichlichen Strom von Wasserstoff entwickelt und sich selbst in eine zusammenhängende Masse vom Aussehen des feinkörnigen Magneteisens verwandelt. — Zur *Zersetzung des Wasserdampfes durch Magnesium* (3) wird ein etwa 60 cm langes Magnesiumband zu einem Bündel von 1 cm Länge zusammengelegt und in die Verbrennungsröhre geschoben. Die letztere wird nun einerseits mit einer Gasentwicklungsröhre, andererseits mit einem kleinen, 10 bis 15 ccm heifses Wasser enthaltenden Kölbchen in Verbindung gesetzt und so lange erhitzt, bis ein Theil des Magnesiums zu schmelzen und zu verbrennen beginnt. In diesem Augenblick wird durch rasches Erhitzen

(1) Ber. 1882, 160. — (2) Vgl. Stolba, JB. f. 1879, 174. — (3) Vgl. Leffmann, JB. f. 1880, 222.

des Kölbchens Wasserdampf durch die Röhre geleitet, worauf das Magnesium mit intensivem Licht und unter reichlicher Entwickelung von Wasserstoff verbrennt. — Hinsichtlich des von Ihm (1) schon früher beschriebenen Vorlesungsversuchs, *Verbrennung von Ammoniak in Sauerstoff*, macht Er noch einige nachträgliche Bemerkungen, welche bei der Ausführung des Versuchs zu berücksichtigen sind. Die Trockenröhre soll möglichst grofs gewählt werden, weil sich das Gasgemisch nur im ganz trockenen Zustand leicht entzünden läfst. Sollte im Verlaufe des Versuchs die Flamme erlöschen und sich nur noch schwierig entzünden lassen, so ist eine neue Füllung der Röhre mit Natronkalk nothwendig. Die Ammoniakflamme besteht aus einem hellen Lichtkegel und einer wenig leuchtenden, fast farblosen Hülle. Bei überschüssigem Ammoniak ist der Kegel grofs und abgerundet. Bei gröfserer Sauerstoffzufuhr verkleinert sich derselbe, indem er sich zuspitzt und heller wird. Erst in dieser Form ist die Flamme zum Schmelzen von Platin und Glühendmachen von Kalk geeignet.

A. P. N. Franchimont (2) theilt einige Vorlesungsversuche mit. Unter Zugrundelegung der Avogadro'schen Hypothese und der bekannten Definitionen des Moleküls und Atoms zeigt man auf die folgende Weise, dafs die Molekeln *Sauerstoff* und *Wasserstoff* sich in mindestens zwei Atome zerlegen. Man läfst zuerst den elektrischen Funken durch ein gemessenes Volumen von *Sumpfgas* hindurchschlagen und zeigt so, dafs das Volumen sich verdoppelt, während sich Kohlenstoff abscheidet. Es folgt daraus, dafs die in einem Molekül Sumpfgas enthaltene Quantität Wasserstoff theilbar ist, daher nicht aus einem einzigen Atom bestehen kann, und dafs diese Quantität zwei Moleküle freien Wasserstoff bildet. Beim zweiten Versuch läfst man den elektrischen Funken durch eine Mischung von 1 Vol. *Sumpfgas* und zwei Vol. *Chlor* hindurchschlagen (3);

(1) JB. f. 1881, 146. — (2) Rec. Trav. chim. 1, 275. — (3) Um das Quecksilber gegen die Einwirkung des Chlors zu schützen, bringt Er auf die Oberfläche des Quecksilbers in dem geschlossenen Schenkel des Hofmann'schen Eudiometers einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure.

der Kohlenstoff scheidet sich wieder ab, und 4 Vol. eines in Wasser leicht und vollständig löslichen Gases werden gebildet. Diese vier Mol. enthalten den Wasserstoff von 1 Mol. Sumpfgas, die letztere Quantität ist daher durch vier theilbar, und da in einem Molekel mindestens ein Atom enthalten sein mufs, so enthält das Sumpfgas 4 Wasserstoffatome. Diese geben aber nur zwei Molekeln freien Wasserstoff; es folgt daraus : das Molekül H_2 ist aus 2 Atomen zusammengesetzt. Beim dritten Experiment verbrennt man *Kohlenstoff* in einem abgemessenen *Sauerstoffvolumen*. Das Volumen bleibt dasselbe; daraus folgt ein Molekül CO_2 enthält ein Molekül Sauerstoff. Beim vierten Experiment läfst man durch ein gemessenes Volumen *Kohlensäure* Funken hindurchschlagen, um die Vergröfserung des Volumens zu zeigen. Beim fünften Experiment wird ein Gemenge von 2 Vol. Kohlenoxyd und 1 Vol. Sauerstoff entzündet, wobei 2 Vol. CO_2 entstehen. 2 Vol. CO_2 enthalten aber 2 Vol. O_2, da man indefs nur eines hinzugefügt hat, so mufs das zweite schon in den 2 Vol. Kohlenoxyd enthalten gewesen sein. Da nun aber 2 Mol. Kohlenoxyd zusammen 1 Mol. Sauerstoff enthalten, so mufs das letztere durch zwei theilbar sein und enthält daher mindestens zwei Atome. Ein sechstes Experiment zeigt die *Verdoppelung des Volumens der Kohlensäure*, wenn man darin Kohle verbrennt. Bei einem siebenten Experiment verbrennt man eine gewogene Menge von *Kohlenstoff in Sauerstoff* und wägt die gebildete und von Kali aufgenommene Kohlensäure, woraus sich das Verhältnifs zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff gleich 3 : 8 ergiebt. Beim achten Experiment bestimmt man das spec. Gewicht der *Kohlensäure* bezogen auf Wasserstoff, und erhält dadurch das Molekulargewicht der Kohlensäure und durch die Resultate des siebenten Experiments auch das Molekular- und Atomgewicht des Sauerstoffs. Beim neunten Experiment läfst man den Funken durch eine Mischung eines Volums *Sumpfgas* und zweier Volume *Sauerstoff* sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch bei 100° gemessen hindurchschlagen. Es resultirt ein Volum Kohlensäure, welches die gleiche Quantität Kohlenstoff wie ein Volum Sumpfgas und die

Hälfte des angewandten Sauerstoffs enthält. Die andere Hälfte, ein aus zwei Atomen zusammengesetztes Molekül, hat mit den 4 Atomen Wasserstoff des Sumpfgases zwei Volume Wasserdampf gebildet. Jedes Molekül Wasser hat daher die Formel H_2O. Nimmt man die Menge Kohlenstoff des Kohlensäuremolekels gleich ein Atom, so erhält man als Atomgewicht des Kohlenstoffs 12, wenn H = 1 gesetzt wird. Mit der Feststellung der Zusammensetzung des Wassers und der Kohlensäure hat man auch alle Daten, welche zur Elementaranalyse vieler organischer Substanzen nöthig sind. Zur Vervollständigung dieser Reihe von Versuchen kann man noch drei weitere hinzufügen, durch welche man das gleiche für den *Stickstoff* beweist, was man für den Wasserstoff und Sauerstoff nachgewiesen hat. Erstes Experiment. Man zersetzt durch den elektrischen Funken ein gemessenes Volumen *Cyan*, wobei man die Pole beständig umzuwechseln hat, da sie sich zu sehr mit Kohlenstoff bedecken. Das rückständige gleich grofse Volumen enthält wie das Cyan ein Molekül Stickstoff. Zweites Experiment. Zu einem bestimmten Volum *Cyan* (bei 100°) gemessen) bringt man etwas concentrirte Salzsäure und läfst die beiden Körper in Berührung, bis das Cyan absorbirt und in Oxamid umgewandelt ist, was gewöhnlich nach vier Stunden der Fall ist. Man setzt nun ein Stückchen caustisches Kali hinzu und erhitzt auf's Neue auf 100°. Der Stickstoff des Cyans wandelt sich dabei in Ammoniak um, welches das doppelte Volumen von dem angewandten Cyan einnimmt. Ein Molekül enthält daher eine Quantität, welche durch zwei theilbar ist, besteht daher aus mindestens zwei Atomen. Beim dritten Experiment wird *Cyan mit Sauerstoff* verbrannt, man erhält zwei Volume Kohlensäure und dadurch den Nachweis, dafs die Formel des Cyans gleich C_2N_2 anzunehmen ist.

Nach P. Muir (1) kann man die Einwirkung des *Wassers auf Wismuthjodid* als Vorlesungsversuch zur Demonstrirung des *Einflusses der Zeit, der Temperatur und der Masse auf chemische*

(1) Chem. Soc. J. **41**, 4.

Wirkungen benutzen. Man theilt eine Quantität Jodwasserstoffsäure (1 Thl. starke Säure auf 100 Thle. Wasser) in zwei gleiche Theile, der eine wird zum Kochen erhitzt, der andere bleibt kalt; ein kleiner Theil der kalten Lösung wird mit ungefähr der dreifachen Menge Wasser verdünnt; ein kleiner Theil von dieser verdünnten Lösung wird wieder mit dem 3- bis 4 fachen Gewicht Wasser verdünnt. Die vier Lösungen werden in Bechergläser gebracht und nun einige Körnchen festes Wismuthoxyd hineingeworfen. In der kalten verhältnifsmäfsig concentrirten Lösung bildet sich braunes Wismuthjodid, BiJ_3, in der heifsen concentrirten rothes Wismuthoxyjodid, BiOJ, in der mäfsig verdünnten gleichfalls BiOJ, in der sehr verdünnten ist dagegen wenig oder gar keine Wirkung wahrzunehmen. Das braune Wismuthjodid geht beim Stehen langsam in rothes Wismuthoxyjodid über. Leichter und einfacher läfst sich das Experiment auch in der Weise ausführen, dafs man einige Tropfen einer Lösung von Wismuthjodid in concentrirter Jodwasserstoffsäure in drei Bechergläser giefst, von denen das eine wenig kaltes Wasser, das zweite ebensoviel aber heifses Wasser, und das dritte eine grofse Menge Wasser enthält. Hierbei wird im ersten braunes BiJ_3, im zweiten rothes BiOJ, im dritten auch BiOJ, aber viel weniger gefällt.

A. Senier (1) beschreibt einen *Vorlesungsapparat* zur Demonstration der *Schwefelsäurebildung* in den Bleikammern. Derselbe zeichnet sich durch Einfachheit der Construction, sowie dadurch aus, dafs die schweflige Säure wie im Grofsen durch Verbrennen von Schwefel dargestellt wird.

H. Schwarz (2) empfiehlt den *Zinkstaub* als Ersatz von Eisen- und Kupferpulver, um die *directe Verbindung eines Metalls mit Schwefel* zu zeigen. Werden 2 Thle. Zinkstaub mit 1 Thl. gepulvertem Schwefel oder gewaschenen Schwefelblumen innig gemengt, so läfst sich das Gemenge durch ein Zündhölzchen leicht entzünden und brennt schiefspulverartig mit einer mächtigen, hellleuchtenden, etwas grünlichen Flamme ab. Das

(1) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 321. — (2) Ber. 1882, 2505.

Schwefelzink hinterbleibt nur in geringer Menge im Rückstand, das meiste verbreitet sich als Wolke in der Luft und überzieht die nahen Gegenstände mit einem weifsen Beschlag. Das Zinkschwefelpulver kann auch durch den Inductionsfunken, weniger gut durch den galvanisch glühenden Platindraht und, was sehr interessant ist, auch durch den Schlag mit dem Hammer theilweise entflammt werden. Es lassen sich sogar mechanische Wirkungen mit demselben erzielen. Man kann damit schiefsen. In einem Pulverprobirapparat erwiesen sich 2 g der Schwefelzinkmischung etwa so wirksam wie $^1/_2$ g gewöhnlichen Sprengpulvers. Da, wie besondere Versuche ergaben, keine Gase in dem Zinkstaub occludirt enthalten sind, welche durch die entwickelte Wärme stark ausgedehnt werden und eine hohe Spannung annehmen können, so mufs die Hauptexplosionswirkung auf die Tension des entstehenden Schwefelzinks zurückgeführt werden. Die leichte Verbindungsfähigkeit des Zinkstaubes mit Schwefel führte noch zu folgenden Versuchen. Leitet man *Schwefelkohlenstoffdampf* durch ein mit Zinkstaub gefülltes, schwach erhitztes Verbrennungsrohr, so tritt ein Erglühen des Zinkstaubes ein, es bildet sich Schwefelzink und es scheidet sich Kohlenstoff als Rufs ab. Leitet man ein Gemisch von *Schwefelkohlenstoffdampf* und *Schwefelwasserstoff* über mäfsig erhitzten Zinkstaub, so bildet sich unter Erglühen des letzteren und mäfsigem Absatz von Rufs eine reichliche Menge *Methan*. Wird der Schwefelwasserstoff bei diesem Experiment durch *Ammoniak* ersetzt, so bildet sich etwas *Cyan*ammonium : $CS_2 + 2 NH_3 + 2 Zn = 2 ZnS + CNNH_4 + H_2$. Auch organische Schwefelverbindungen werden durch Zinkstaub ebenso leicht entschwefelt, wie durch das von Merz und Weith (1) vorgeschlagene Kupferpulver. *Thiocarbanilid* über erhitzten Zinkstaub destillirt zerfällt in *Anilin* und *Benzonitril;* das entsprechende *Toluidid* liefert *Toluidin* und *Tolunitril;* aus *Allylsenföl* wurde *Cyanallyl* erhalten.

Nach J. Taylor (2) erhält man für Vorlesungszwecke

(1) JB. f. 1868, 668. — (2) Chem. News 46, 283.

besonders geeignete *Glastropfen*, wenn man die geschmolzene Glasmasse in eine kalt gesättigte Lösung von Chlorammonium einfliefsen läfst.

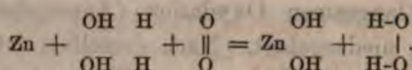
Metalloïde.

D. Tommasi (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die Wirkung des *nascirenden Wasserstoffs* fortgesetzt und giebt jetzt eine Zusammenstellung der erhaltenen Resultate : Chlor-, Brom- und Jodsilber werden in angesäuerter Lösung durch Natriumamalgam nicht verändert, während der durch den galvanischen Strom entwickelte Wasserstoff sofort eine Reduction veranlafst. Eine concentrirte Lösung von Kaliumchlorat wird durch Zink bei Gegenwart von Schwefelsäure in Chlorkalium übergeführt, während unter den gleichen Bedingungen Natriumamalgam keine Reduction herbeiführt. Auch der bei der Elektrolyse entwickelte Wasserstoff ist nicht im Stande das Chlorat zu reduciren. Ebenso verhalten sich auch andere chlorsaure Salze. Das Kaliumperchlorat wird durch die meisten Reductionsmittel, selbst durch Zink und Magnesium in saurer Lösung, oder in einer solchen von Kupfersulfat nicht angegriffen, dagegen wird es leicht durch unter-(hydro)schwefligsaures Salz, welches gar keinen Wasserstoff entwickelt, zu Chlorkalium reducirt. Alle diese Thatsachen sprechen dafür, dafs es nicht der Wasserstoff als solcher, sondern der von einer gewissen Energie begleitete Wasserstoff ist, welcher die Reduction herbeiführen kann.

M. Traube (3) hat mehrere gröfsere Abhandlungen über die *Activirung des Sauerstoffs* veröffentlicht und in denselben eine neue Theorie über die Entstehung des Wasserstoffhyper-

(1) Bull. soc. chim. [2] **38**, 148. — (2) JB. f. 1878, 193; f. 1879, 187. — (3) Ber. 1882, 659, 2421, 2434; vorläufige Mittheilung ebendaselbst 1882, 222.

oxyds bei der langsamen Oxydation (Autoxydation) mancher Metalle u. s. w. niedergelegt. Nach derselben ist die bisherige Hypothese, welche die Bildung von *Wasserstoffhyperoxyd* bei der langsamen Oxydation von Zink, Blei, Pyrogallussäure, Gerbsäure u. s. w. durch die Annahme erklärt, dafs der sich oxydirende Körper, z. B. das Zink, das Sauerstoffmolekül spalte, indem es sich mit einem Atom desselben verbinde und das andere als actives Atom in Freiheit setze, das sich dann mit dem Wasser zu Hyperoxyd verbinde, unhaltbar geworden und zwar aus folgenden Gründen. Bei der langsamen Verbrennung des Zinks, Bleis u. s. w. anwesende sehr leicht oxydable Körper, wie Indigblauschwefelsäure oder Ammoniak, werden nicht oxydirt, woraus die Abwesenheit activer Sauerstoffatome unzweifelhaft hervorgeht. Es werden im Gegentheil anwesende reducirbare Körper kräftig reducirt, z. B. Salpeter zu Nitrit und sogar bis zu Ammoniak. Das Wasserstoffhyperoxyd kann also nicht durch Oxydation des Wassers entstehen, denn Wasser widersteht den kräftigsten Oxydationsmitteln, dem Ozon und der Uebermangansäure, und man kann unmöglich annehmen, dafs es gerade dort oxydirt werde, wo leicht oxydable Körper intact bleiben, gleichzeitig sogar kräftige Reductionsprocesse vor sich gehen. Auch werden, wie noch hervorzuheben ist, die unedlen Metalle bei dieser Autoxydation nicht in Oxyde, sondern allemal in Hydroxyde übergeführt. Dieser Thatsache, dafs ohne Anwesenheit von Wasser eine langsame Oxydation nicht zu Stande kommt, trägt die ältere Hypothese keine Rechnung. Nach Seiner Theorie finden dagegen alle Thatsachen eine einfache Erklärung. Das Wasserstoffhyperoxyd wird darnach nicht durch einen Oxydations-, sondern durch einen Reductionsprocefs erzeugt. Nicht die Moleküle des Sauerstoffs werden zerlegt, sondern die des Wassers, dessen Anwesenheit bei jeder langsamen Verbrennung nothwendig ist. Das Zink z. B., das für sich allein Wasser nicht zerlegt, vermag demselben OH zu entziehen, wenn es durch eine zweite Affinität der Sauerstoffmoleküle zum Wasserstoff des Wassers unterstützt wird :



Das Wasserstoffhyperoxyd ist hiernach die Verbindung von 1 Mol. Sauerstoff mit zwei Wasserstoffatomen. Es ist darin nicht, wie man annahm, *ein* Atom Sauerstoff schwächer als das andere, sondern beide in gleicher Weise gebunden. Das Wasserstoffhyperoxyd ist ein leicht oxydirbarer Körper, beim Zusammentreffen mit Oxydationsmitteln, wie Uebermangansäure, Silberoxyd, Queksilberoxyd, unterchloriger Säure u. s. w. wird es nicht, wie man annahm, reducirt, sondern oxydirt. Seine Wasserstoffatome verbinden sich mit dem Sauerstoff des Oxydationsmittels und sein Sauerstoffmolekül wird frei. Der frei werdende Sauerstoff stammt somit aus dem Wasserstoffhyperoxyd allein (1). Das Wasserstoffhyperoxyd wirkt indefs auch oxydirend, aber nicht, indem es 1 Atom Sauerstoff abgiebt, sondern indem es gewöhnlich in zwei Hydroxylgruppen gespalten wird. So erklärt sich seine Zwitternatur. Es wirkt oxydirend auf oxydirbare, reducirend auf reducirbare Körper. *Palladiumwasserstoff* erleidet bei gewöhnlicher Temperatur keine Dissociation und erzeugt, wie alle anderen autoxydablen Körper, bei Gegenwart von Sauerstoff unter Zerlegung von Wasser nur Wasserstoffhyperoxyd, nicht aber active Sauerstoffatome. Die oxydirenden Wirkungen des Wasserstoffpalladiums bei Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser rühren nicht unmittelbar von ihm selbst, sondern fast ausschliefslich von dem hierbei entstehenden Wasserstoffhyperoxyd her. Nur in einem Falle ist die Oxydationswirkung des Wasserstoffpalladiums bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoff verschieden von der des Wasserstoffhyperoxyds. Während nämlich das letztere den Jodkaliumstärkekleister nicht bläut, tritt rasche Bläuung ein durch Wasserstoffpalladium und Sauerstoff. Es rührt diefs jedoch davon her, dafs Palladiummetall (ähnlich wie Platin oder Eisenvitriol) die Fähigkeit besitzt,

(1) Vgl. übereinstimmende Ansichten von Weltzien, JB. f. 1860, 57; f. 1866, 106.

Sauerstoff aus dem Wasserstoffhyperoxyd auf Jodkalium zu übertragen und dadurch Jod in Freiheit zu setzen.

Entgegen der Ansicht von Hoppe-Seyler (1) ist *nascirender Wasserstoff* nicht im Stande, weder *active Sauerstoffatome* noch Wasserstoffhyperoxyd zu geben. Wasserstoffhyperoxyd tritt nicht, wie die Hyperoxyde der Schwermetalle, am positiven, sondern immer nur am negativen Pol der galvanischen Säule und nur bei Anwesenheit von Sauerstoffgas auf; ein directer Beweis, dafs es einen durchaus anderen chemischen Charakter besitzt, als jene Metallhyperoxyde. Der nascirende Wasserstoff am negativen Pol der Kette giebt mit Sauerstoffgas nicht direct Wasserstoffhyperoxyd, sondern bedarf hierzu der Vermittlung des Edelmetalls der Elektrode, mit welcher er sich zunächst chemisch verbindet. Bei Anwendung von Kohle als Elektrode, welche eine solche Verbindung nicht einzugehen vermag, entsteht kein Wasserstoffhyperoxyd. Am positiven Pol der Kette wird der Wasserstoff des Wasserstoffpalladiums zu Wasser verbrannt; durch den activen Sauerstoff am positiven Pol büfst somit das Wasserstoffpalladium seine Fähigkeit, mit Sauerstoff Wasserstoffhyperoxyd zu bilden, ein. Die Bildung dieses Hyperoxyds wird durch activen Sauerstoff nicht, wie man bisher annahm, verursacht, sondern verhindert.

Auch C. T. Kingzett (2) hat Seine Ansichten über die *Activirung des Sauerstoffs* und über die *Bildung des Wasserstoffhyperoxyds* ausführlich mitgetheilt. Er stimmt mit Traube darin überein, dafs Er eine Spaltung des Moleküls Sauerstoff in Atome zur Erklärung der oxydirenden Wirkung des activen Sauerstoffs nicht nöthig hält und findet namentlich in der Wirkung des Sauerstoffs auf Terpentinöl u. s. w. eine weitere Stütze für diese Annahme. Dagegen kann Er sich mit der Ansicht Traube's über die Bildung des Wasserstoffhyperoxyds nicht einverstanden erklären. Er glaubt, dafs weitaus die meisten

(1) JB. f. 1879, 189. — (2) Chem. News **46**, 141; bezüglich einer Bemerkung von R. Lamont, vgl. ebendas. **46**, 171; Antwort von Kingzett darauf, ebendas. **46**, 183.

Thatsachen dafür sprechen, dafs das Wasserstoffhyperoxyd durch Oxydation des Wassers gebildet wird und Er ist geneigt, dem Sauerstoffatom eine höhere Valenz beizulegen und die Zusammensetzung des *Wasserstoffhyperoxyds* durch die Formel $H_2=O=O$ auszudrücken.

S. Kappel (1) hat nachgewiesen, dafs beim Hindurchleiten von reiner *Luft* durch reine alkalische Lösungen, welche mit Kupfer in Berührung sind, kaum die Bildung von Nitriten, wohl aber die von *Ozon* und *Wasserstoffhyperoxyd* anzunehmen sei. An der Bildung des Wasserstoffhyperoxyds ist das Alkali in erster Linie betheiligt, indem es ersteres bindet. Auf Zusatz von Säuren wird es dann in Freiheit gesetzt. Da ferner die Atmosphäre des Kolbens, in welchem diese Reactionen vorgenommen werden, bald bläuend bald entfärbend auf Jodkaliumstärkepapier einwirkt, so ist es nicht unwahrscheinlich, dafs Wasserstoffhyperoxyd gebildet, durch das gleichzeitig entstehende Ozon aber wieder zerstört wird. Metalle, welche, wie z. B. Zink, mit Alkalien Wasserstoff entwickeln, vermögen diese Bildungen nicht hervorzurufen, weil der nascirende Wasserstoff reducirend wirkt. Will man das Wasserstoffhyperoxyd durch Bildung von Ueberchromsäure nachweisen, so mufs vorher durch längeres Hindurchleiten von Luft alles Ozon entfernt sein. Auch die alkalischen Erden geben in Berührung mit Kupfer, nur viel langsamer, Ozon und Wasserstoffhyperoxyd. Alle diese Reactionen finden nur in der Wärme statt.

P. Hautefeuille und J. Chappuis (2) haben Ihre früheren (3) Angaben über das *flüssige Ozon* durch Compression eines Gemenges von Ozon und Sauerstoff vollkommen bestätigt gefunden. Unter einem Druck von 125 atm und Abkühlung durch flüssiges Aethylen auf -100^0 in dem Cailletet'schen Apparat (4) konnten Sie Ozon in flüssigen Tropfen von tief indigblauer Farbe erhalten; das flüssige Ozon behält seinen Aggregatzustand selbst unter gewöhnlichem Atmosphärendruck ziem-

(1) Arch. Pharm. [3] **20**, 574. — (2) Compt. rend. **94**, 1249. — (3) JB. f. 1880, 241. — (4) Dieser JB. S. 56.

lich lange. Die Verdampfung des Ozons ist eine langsame, die Diffusion dagegen sehr rasch, so daſs das Gas oberhalb der beinahe schwarzen Flüssigkeit farblos erscheint. Erst in dem Augenblick, wo die letzten Spuren der Flüssigkeit verschwinden, läſst sich das Auftreten eines blauen Gases nachweisen.

Ira Remsen (1) hat durch Versuche nachgewiesen, daſs *Ozon* auch im Moment seines Uebergangs in gewöhnlichen Sauerstoff durch Erhitzen nicht oxydirend auf *Kohlenoxyd* einwirkt, was gegen die Annahme spricht, daſs, wenn auch nur für einen Moment, ein Zerfallen in freie Sauerstoffatome oder eine Abspaltung eines Sauerstoffatoms stattgefunden hat. Er hat ferner in Gemeinschaft mit E. H. Keiser wiederholt gefunden, daſs Kohlenoxyd durch *Wasserstoffhyperoxyd*, selbst wenn sich letzteres im Zustand der raschen Zersetzung befindet, nicht oxydirt wird.

E. Mulder und G. L. van der Meulen (2) haben das Verhalten des *Ozons gegen Platinmoor* untersucht und nachgewiesen, daſs Ozon bei Gegenwart von Platinmoor vollständig in gewöhnlichen Sauerstoff umgewandelt wird. Sie heben hervor, daſs es das erste Beispiel der Umwandlung eines Elements in eine andere allotropische Modification durch ein anderes ist, ohne daſs diese Elemente chemisch auf einander einwirken. Die Art und Weise, in welcher dieses geschieht, läſst verschiedene Erklärungen zu. 1) Das Platinmoor condensirt die Ozonmoleküle und veranlaſst dadurch ihre Umwandlung in gewöhnlichen Sauerstoff. 2) Das Ozon wird zersetzt in O_2 und O und das Sauerstoffatom, das mit dem Platin physikalisch-chemisch verbunden bleibt, zersetzt ein zweites Molekül Ozon, sowie es damit in Berührung kommt. 3) Der auf dem Platinmoor condensirte gewöhnliche Sauerstoff besitzt die Fähigkeit, sich mit den Ozonmolekülen zu gewöhnlichem Sauerstoff umzusetzen. Damit dieſs aber geschehen kann, muſs sich das Sauerstoffmolekül zersetzt oder gelockert auf dem Platin vorfinden. Sie bezeichnen diesen Zustand, in welchem die Atome etwas

(1) Am. Chem. J. 4, 50. — (2) Rec. Trav. chim. 1, 167.

getrennt sind, oder nur noch durch eine schwache Anziehungskraft zurückgehalten werden, als *Dislocation*. 4) Bei Gegenwart von Wasser könnte auch vorübergehend Wasserstoffhyperoxyd entstehen, das sich mit Ozon gleichfalls in Wasser und inactiven Sauerstoff umzusetzen vermag.

Der Abbé Mailfert (1) hat die Einwirkung des *Ozons* auf mehrere Oxyde und deren Salze untersucht: *Quecksilberoxydulnitrat* wird vollständig oxydirt, das *Sulfat* verhält sich analog. Das *Chlorür* verwandelt sich in $HgCl_2$ und ein ziegelrothes Oxychlorid. Das *Bromür* verhält sich ähnlich. Das Jodür oxydirt sich sehr langsam. *Silbernitrat* giebt einen bläulich-schwarzen Niederschlag von Hyperoxyd. Das *Sulfat* verhält sich ebenso. Das *Chlorid* und *Cyanid* werden nur wenig angegriffen. *Palladiumnitrat* und *-chlorür* geben Palladiumdioxyd. *Kobalt-* und *Nickelsalze* werden nur langsam angegriffen, ihre Monoxyde und Hydrate gehen dagegen leicht in Peroxyd über. *Bleisalze* geben Hyperoxyd. Bei den basischen tritt diese Reaction rasch, bei den neutralen langsamer ein. Das Acetat und Formiat geben unter gewissen Umständen und bei Einwirkung einer geringen Menge Ozon gelbbraune Lösungen, welche sich in eingeschliffenen Gläsern lange erhalten. Salzsäure, Schwefelsäure und Ammoniak rufen fleischrothe bis orangegelbe Niederschläge hervor. *Mangansalze*. Alle Oxydulsalze geben dreierlei Arten von Producten: einen braunen oder schwarzen Niederschlag; eine violette Lösung von Uebermangansäure; eine braune röthliche oder gelbliche Lösung. Der Niederschlag entsteht immer in concentrirten Lösungen; bei überschüssigem Ozon entsteht immer Manganhyperoxydhydrat, bei weniger Ozon dagegen ein intermediäres Oxyd, dessen Zusammensetzung mit der Natur des Salzes wechselt. Die Lösung der Uebermangansäure erhält man besonders leicht in sehr verdünnten Lösungen (300 bis 3000 Thle. Wasser auf 1 Thl. Salz), in noch verdünnteren Lösungen (30000 bis 60000 Thle. Wasser auf 1 Thl. Salz) entstehen mehr oder weniger braun gefärbte

(1) Compt. rend. **94**, 860, 1186.

Lösungen, gewöhnlich ohne gleichzeitige Bildung eines Niederschlags. Das in Wasser gelöste Oxyd entspricht der Formel Mn_3O_8 oder Mn_4O_{11}. *Chromoxydsalze* geben Chromsäure, bei Zusatz von Aether auch Ueberchromsäure. *Wismuthsalze* geben Wismuthsäure. *Eisenoxydhydrat* giebt bei Gegenwart von Kalilauge eisensaures Kali. *Schwefel* wird von Ozon, wie schon Thénard gezeigt hat, unter Bildung von schwefliger Säure angegriffen. Wenn beide Körper trocken sind, bildet sich keine Schwefelsäure; im feuchten Zustand entsteht nur die letztere, aber keine schweflige Säure; bei Gegenwart von Alkali bildet sich nur Sulfat. Mit *Selen* und *Tellur* entsteht bei Gegenwart von Wasser Selen- und Tellursäure. Die meisten *Metallsulfide* werden gleichfalls mehr oder weniger rasch vom Ozon angegriffen, die einen geben Sulfate, die anderen Schwefelsäure und ein Hyperoxyd. *Kupfer-*, *Antimon-*, *Zink-*, *Cadmiumsulfid*, sowie die *Sulfide der Alkali-* und *Erdalkalimetalle* geben Sulfate. *Nickel-* und *Kobaltsulfid* geben zuerst Sulfate, dann Schwefelsäure und Peroxyd. *Goldsulfid* giebt metallisches Gold und Schwefelsäure. Die *Quecksilbersulfide* werden nur langsam vom Ozon angegriffen. *Mangan-*, *Palladium-* und *Bleisulfide* werden ganz in Hyperoxyd und freie Schwefelsäure verwandelt. *Sumpfgas* und *Aethylen* werden zu Kohlensäure, Ameisensäure und Essigsäure oxydirt; *Acetylen* giebt Kohlensäure und Ameisensäure; *Amylen* giebt Kohlensäure, Buttersäure und Valeriansäure; *Benzol* und *Toluol* aufser nicht flüchtigen braunen festen oder syrupförmigen Oxydationsproducten Kohlensäure, Ameisensäure und wahrscheinlich auch andere Fettsäuren.

J. Böhm (1) theilt Beobachtungen über *Schwefelwasserstoffbildung* aus Schwefel und Wasser mit. Werden *Schwefelblumen* in gewöhnlichem Wasser geknetet, die aufschwimmenden entfernt und die untergesunkenen in einem offenen Gefäfs nur von wenig Wasser bedeckt stehen gelassen, so bildet sich Schwefelsäure. Werden dagegen dieselben unter Quellwasser bei

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 85, 554; Monatshefte f. Chem. 3, 224.

Luftabschlufs aufbewahrt, so entsteht nach einiger Zeit Schwefelwasserstoff. Schon geringe Mengen von Luft, sowie jede Säure mit Ausnahme der Kohlensäure hindern die Bildung von Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff nur dann vollständig, wenn die Schwefelblumen mit einigen Tropfen dieser Flüssigkeit gut gemengt werden. Nach Entfernung der Beimengung erhalten die so behandelten Blumen, ebenso wie gekochte und solche, welche einige Tage eingefroren waren, die Fähigkeit Schwefelwasserstoff zu bilden erst dann wieder, wenn sie längere Zeit in täglich gewechseltem Quellwasser digerirt wurden. In destillirtem Wasser entsteht kein Schwefelwasserstoff, in mit etwas Kreide versetztem destillirtem Wasser bildet sich viel weniger Schwefelwasserstoff als unter gleichen Verhältnissen in Quellwasser, und viel Kreide hemmt die Bildung dieses Gases auch unter sonst günstigen Verhältnissen. In noch höherem Grade gilt diefs für Gyps und besonders für luftfrei gekochtes Kohlenpulver. Schwefelwasserstoff bildet sich auch beim Kochen von Schwefel in Wasser. In angesäuertem sowie lufthaltigem Wasser bildet er sich dagegen nicht. Bei 150° kann jedoch auch in lufthaltigen Röhren und in saurer Flüssigkeit eine spärliche Bildung von Schwefelwasserstoff stattfinden. Die niederen Sulfide der Alkalien und alkalischen Erden geben Schwefelwasserstoff nur bei der Kochhitze. Bei Pyrit, Bleiglanz und Zinkblende geschieht diefs erst bei einer Temperatur von 150 bis 200°.

de Forcrand (1) hat das schon von Wöhler (2) dargestellte *krystallisirte Hydrat des Schwefelwasserstoffs* auch dadurch erhalten, dafs Er Schwefelwasserstoff mit etwas Wasser in die Compressionsröhre des Cailletet'schen Apparats (3) einführte. Er konnte auf diese Weise die Drucke genau bestimmen, unter welchen bei verschiedenen Temperaturen die Krystalle sich bildeten und wieder verschwanden. Er erhielt folgende Zahlen :

(1) Compt. rend. **94**, 967; **95**, 129. — (2) Ann. Chem. Pharm. **33**, 125; **85**, 376. — (3) Dieser JB. S. 56.

Temperatur	Druck in Atmosphären
0,5°	1,1
2	1,4
5	1,7
9	2,5
14,5	4,25
19,8	7,1
25	11
28,5	16.

Bei 29° zersetzen sich die Krystalle unter einem Druck von 23 atm; bei 30° zersetzen sie sich bei 50 atm. Diese Werthe scheinen unabhängig von den relativen Mengen Wasser und Schwefelwasserstoff zu sein. Aus diesen Versuchen geht hervor, daſs das Hydrat des Schwefelwasserstoffs gegen 29 bis 30° selbst unter beträchtlichen Drucken nicht bestehen kann. Uebrigens verschwindet bei dieser Temperatur, wenn man einen Druck von 23 atm überschreitet, das Gas vollkommen und die Röhre enthält nunmehr zwei Flüssigkeiten, welche sich nicht mit einander vermischen und welche, ohne sich zu verbinden, sehr stark comprimirt werden können. Andererseits bemerkt man, daſs bei Temperaturen zwischen 0° und 25° der nöthige Druck, um die Verbindung entstehen zu lassen, ein verhältniſsmäſsig sehr schwacher ist und weit unterhalb der Tension des flüssigen Schwefelwasserstoffs liegt. Die *Zusammensetzung* des krystallisirten Hydrats entspricht wahrscheinlich der Formel $H_2S . 15 H_2O$. Auch der *Seelenwasserstoff* giebt bei Gegenwart von Wasser ein ähnliches Hydrat.

R. S. Tjaden Moddermann (1) stellt zur Reinigung der *Schwefelsäure* das krystallisirte Hydrat $H_2SO_4 . H_2O$ dar, indem Er eine passend verdünnte Schwefelsäure in zu ²/₃ angefüllten Flaschen einer Temperatur unter 0° aussetzt und dann die Krystalle von der Mutterlauge durch Ausschleudern mittelst eines Centrifugalapparats trennt, welcher so construirt ist, daſs die Säure nur mit Glas in Berührung kommt. Eine einzige Krystallisation reicht hin, um sie blei- und arsenfrei zu erhalten.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 218.

Sie enthält nur noch Oxyde des Stickstoffs. Ihr spec. Gewicht ist bei 10⁰ 1,783, ihr Schmelzpunkt liegt bei 8⁰.

J. T. Dunn (1) hat Seine früheren Angaben (2) über die *Löslichkeit der schwefligen Säure in Schwefelsäure* durch zahlreiche neue Bestimmungen mit Schwefelsäure von verschiedenen Concentrationsgraden vervollständigt.

R. Weber (3) hat über das Verhalten des *Tellurs zu Schwefelsäureanhydrid und den Schwefelsäurehydraten* Versuche angestellt. Trägt man völlig trockenes gepulvertes Tellur in ganz reines, bei 14,8⁰ schmelzendes Schwefelsäureanhydrid (4) ein, so nimmt dasselbe alsbald eine rothe Farbe an und verwandelt sich in eine zähe Masse. Dabei ist eine Temperatur von 30 bis 35⁰ einzuhalten. Bei niederer Temperatur reagirt das Tellur nur langsam auf das Anhydrid, bei höherer tritt leicht Zersetzung unter Entwicklung von schwefliger Säure ein. War das Anhydrid völlig frei von Hydrat, so bleibt das über der entstandenen dunkelrothen *Verbindung* stehende Anhydrid völlig ungefärbt, enthielt es dagegen Hydrat, so tritt eine schwächere oder stärkere Färbung in Folge der Löslichkeit dieses Körpers ein. Nachdem das überschüssige Anhydrid abgegossen und der Rest durch Erwärmen beseitigt ist, kühlt man ab, wodurch sich der rothe Körper mittelst eines Platinspatels herausheben läſst. Derselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur zähe, wird aber beim Erkalten starr, ohne krystallinisches Gefüge, er ist nur in sehr dünner Schicht mit Amethystfarbe durchsichtig; er ist sehr zersetzlich selbst in zugeschmolzenen Glasröhren, wobei sich Tellur abscheidet und schweflige Säure auftritt. Auf dem Wasserbade erhitzt verbleibt unter heftiger Entwicklung von SO_2 und etwas SO_3 ein graues Gemisch von Te und TeO_2; auch mit Feuchtigkeit zersetzt der Körper sich in dieser Weise momentan. Vitriolöl und englische Schwefelsäure lösen ihn mit Amethystfarbe, ganz reines Anhydrid dagegen nicht. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $TeSO_3$. Der

(1) Chem. News **45**, 270. — (2) JB. f. 1881, 162. — (3) J. pr. Chem. [2] **25**, 218. — (4) JB. f. 1876, 174.

Körper ist somit das Analogon der früher von Ihm (1) beschriebenen Verbindungen des Schwefels und Selens mit Schwefelsäureanhydrid SSO_3 und $SeSO_3$, welche auch durch ihre Löslichkeit in anhydridreicher Schwefelsäure, die Schwefelverbindung mit lasurblauer, die Selenverbindung mit grüner Farbe sich auszeichnen.

Derselbe (2) hat das Verhalten des *Jods zu Schwefelsäureanhydrid* untersucht. Trockenes gepulvertes Jod wird von ganz reinem Schwefelsäureanhydrid (3) unter gelinder Wärmeentwicklung aufgenommen, unter Bildung eines dunkelgrünbraun gefärbten dickflüssigen Liquidums, das unter dem völlig farblos bleibenden überschüssigen Anhydrid zu Boden sinkt. Ein Gehalt an Schwefelsäurehydrat bewirkt, dafs das überstehende Anhydrid blau oder grün gefärbt erscheint. Durch Abgiefsen und gelindes Erwärmen läfst es sich von dem überschüssigen Anhydrid befreien und stellt dann eine dunkelbraungrün gefärbte Masse dar, welche an der Luft stark raucht und krystallinisch erstarrt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $J(SO_3)_3$. Beim Erwärmen im Wasserbad trennt sich ein Theil des Anhydrids ab und es bleibt ein dickflüssiger zäher Körper JSO_3 zurück, welcher an der Luft raucht und sich mit Wasser unter heftiger Reaction und Abscheidung von Jod zersetzt. Wird die Erhitzung auf eine dem Siedepunkt des Jods naheliegende Temperatur ausgedehnt, so hinterbleibt ein Körper von der Zusammensetzung $J_2(SO_3)$; derselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und zersetzt sich mit Wasser unter wesentlich schwächerer Reaction. Enthält das Anhydrid geringe Mengen von Hydrat, so entsteht ein prachtvoll blau gefärbtes Product; wächst der Gehalt an Hydrat, so geht die blaue Farbe in smaragdgrün und schliefslich in reines braun über. In der gewöhnlichen rauchenden Schwefelsäure löst sich Jod schon in der Kälte leicht mit brauner Farbe, in englischer Schwefelsäure dagegen nur in geringer Menge.

(1) JB. f. 1875, 158. — (2) J. pr. Chem. [2] **15**, 224. — (3) JB. f. 1876, 174.

D. Mendelejeff (1) bemerkt zu der *Ueberschwefelsäure* von Berthelot (2), dafs dieselbe sowohl ihrer Entstehung als auch ihren Reactionen und Eigenschaften nach vollkommen den eigentlichen Hyperoxyden entspreche, und dafs sie daher besser als *Sulfurylhyperoxyd* bezeichnet werde. Nimmt man dieses an, so erhält man folgendes Schema für die möglichen Oxyde der Elemente : Ein Element giebt den ihm innewohnenden Eigenschaften entsprechend entweder eine Base oder eine Säure (nur wenige Elemente geben indifferente Oxyde), welche die Fähigkeit haben, Salze zu bilden, die dem Typus des Wassers entsprechen und nach denen die sogenannte Werthigkeit der Elemente oder ihre Stelle im System der Elemente bestimmt wird. Nur nach der Bildung des höchsten, Salze bildenden, Oxyds können die Elemente noch weiter ein Hyperoxyd, dem Typus des Wasserstoffhyperoxyds entsprechend, bilden.

A. Bernthsen (3) hat durch neue Versuche gezeigt, dafs die von Ihm (4) für die *unterschweflige Säure (hydroschweflige Säure)* aufgestellte Formel $H_2S_2O_4$ die allein richtige sei, und dafs namentlich das von Schützenberger (5) zu Gunsten der für das Natriumhyposulfit aufgestellten Formel $NaHSO_2$ angegebene entscheidendste Argument, nämlich, dafs sich die Reductionsfähigkeit der Lösung des sauren schwefligsauren Natrons von 3 auf 4 erhöhe, insofern werthlos sei, als jedes beliebige beobachtete Verhältnifs sich sowohl mit der alten als mit der neuen Formel in Einklang bringen lasse. Ferner weist Er nach, dafs der beim Zusammenbringen von Zink mit saurem schwefligs. Natron sich bildende krystallinische Absatz nicht aus neutralem *Natrium-Zinksulfit* $Na_2SO_3 . ZnSO_3$, wie Schützenberger annimmt, sondern aus einem basischen, sehr wahrscheinlich mit der Concentration veränderlichen Doppelsalz besteht.

(1) Ber. 1882, 242 aus Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1881, 561; Bull. soc. chim. [2] **38**, 168 (Corresp.). — (2) JB. f. 1878, 201; f. 1880, 257. — (3) Ann. Chem. **211**, 285. — (4) JB. f. 1881, 160. — (5) JB. f. 1881, 161.

W. Spring (1) hat Seine (2) Abhandlung über die Nichtexistenz der *Pentathionsäure* auch in einem deutschen Journal veröffentlicht. In einem Anhang bespricht Er noch die Untersuchungen von Lewes (3), welche weit entfernt seien positive Beweise für die Existenz der Pentathionsäure beizubringen, da die beschriebenen krystallisirbaren Pentathionate nicht durch Umkrystallisiren gereinigt worden seien. Bei einer Wiederholung der Versuche von Lewes erhielt Er zwar auch, wie schon früher Ludwig, Salze, welche mehr Schwefel als ein Tetrathionat und weniger als Pentathionat enthielten. Diese Salze zeigten aber saure Reaction, enthielten daher entweder freie Säure beigemengt, oder waren saure Salze; mit einem Wort, sie waren nicht rein.

W. Smith und T. Takamatsu (4) verwahren sich gegen falsche Auffassung, welche Ihre frühere Untersuchung über die *Pentathionsäure* bei Anderen über den gleichen Gegenstand arbeitenden Chemikern (5) hervorgerufen hat. Sie bestätigen, dafs beim Neutralisiren der Lösung von Pentathionsäure durch Baryumcarbonat unter Abscheidung von Schwefel tetrathions. Salz gebildet wird, dafs dieselbe Reaction auch bei vorsichtiger Anwendung sehr verdünnter Alkalilösungen eintritt, dafs dagegen bei überschüssigem Alkali nur Sulfit und Thiosulfat gebildet wird, indem das gegen Alkalihydrate beständige Tetrathionat durch Schwefelalkalien unter Bildung von Thiosulfat zersetzt wird. Auch die von Lewes (3) beobachtete Bildung von Doppelsalzen der Penta- und Tetrathionsäure konnten Sie bei der Einwirkung einer schwachen äther-alkoholischen Lösung auf Pentathionsäure wahrnehmen.

V. Lewes (6) hat nachgewiesen, dafs durch *Einwirkung von Kaliumamalgam auf tetrathions. Kali* zunächst nur thioschwefels. Kali und bei mehr Kalium Schwefelkalium entsteht; dafs dasselbe Reagens mit *pentathions. Kali* dieselben Producte,

(1) Ann. Chem. **212**, 329. — (2) JB. f. 1881, 163. — (3) Ebendas. S. 168. — (4) Chem. Soc. J. **41**, 162. — (5) JB. f. 1881, 168 ff. — (6) Chem. Soc. J. **41**, 300.

aber unter Abscheidung von Schwefel veranlafst; dafs ferner Schwefelwasserstoff in der Lösung des Tetrathionats die Bildung von Thiosulfat unter Schwefelabscheidung hervorruft, dafs überschüssiges Alkalihydrat die Pentathionsäure in Thiosulfat, Sulfit und Schwefel, die Tetrathionsäure dagegen nur in die beiden ersten Producte ohne Schwefelabscheidung zersetzt.

D. Konovaloff (1) macht Angaben über *Pyrosulfurylchlorid.* Er erhielt dasselbe durch Einwirkung von Schwefligsäure auf Tetrachlorkohlenstoff im Wasserbade und fractionirte Destillation als farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Siedepunkt 153° bei 752 mm Bar., dem spec. Gewicht 1,872 bei 0° und einem sehr beträchtlichen Ausdehnungscoëfficienten. Wasser trübt es, zersetzt es jedoch nur langsam bei gewöhnlicher Temperatur, bei höherer Temperatur ist indefs die Einwirkung eine energische. Seine Dampfdichte beträgt 7,3, $S_2O_5Cl_2$ verlangt 7,43. Die von Rose (2), Rosenstiehl (3), Armstrong (4), Ogier (5) gefundenen, nur halb so grofsen Werthe haben ihre Ursache darin, dafs dem Pyrosulfurylchlorid viel von der nahezu gleiche procentische Zusammensetzung besitzenden Verbindung SO_3HCl beigemengt war.

J. Ogier (6) hat durch Erhitzen gleicher Gewichte Chlorschwefel S_2Cl_2 mit Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 auf 250° ein neues *Schwefeloxychlorid* S_2OCl_4 dargestellt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei tief roth und beim Oeffnen der Röhren entweicht schweflige Säure. Bei der Destillation zuerst unter vermindertem, dann unter gewöhnlichem Druck, erhält man ein bei 60° siedendes Liquidum, während im Rückstand schwefelhaltiger Chlorschwefel hinterbleibt. Dieselbe Verbindung, nur etwas schwieriger, erhält man auch beim Erhitzen von Zweifach-Chlorschwefel SCl_2 mit Thionylchlorid $SOCl_2$. Das neue Oxychlorid stellt eine tief roth gefärbte, wie Chlorschwefel riechende Flüssigkeit vom spec.

(1) Compt. rend. **95**, 1284. — (2) Ann. Phys. **44**, 291. — (3) JB. f. 1861, 120. — (4) JB. f. 1870, 397; vgl. auch Schützenberger, JB. f. 1869, 209; Michaelis, JB. f. 1870, 239. — (5) Dieser JB. S. 126 (nach der sp. W.). — (6) Bull. soc. chim. [2] **37**, 293; Compt. rend. **94**, 446.

Gewicht 1,656 dar. Es zersetzt sich durch Wasser vollständig unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von schwefliger Säure, Schwefelsäure, Salzsäure und Thionsäuren. Bei 100° zerfällt es in Chlorschwefel, Chlor und schweflige Säure. Absoluter Alkohol zersetzt es sehr lebhaft unter Entwicklung von Salzsäure, Chloräthyl und schwefelhaltigen Dämpfen, gleichzeitig entfärbt sich die Flüssigkeit, ohne Abscheidung von Schwefel. Setzt man jedoch zu der alkoholischen Lösung Wasser, so tritt sofort starke Schwefelabscheidung ein. Bei der Destillation beobachtet man in einem gewissen Moment gleichfalls Abscheidung von Schwefel, hernach destillirt der neutrale Aether der schwefligen Säure über.

K. Heumann und P. Köchlin (1) haben das Verhalten der *Chlorsulfosäure* $SO_2Cl(OH)$ zu einigen Metalloïden und Zinn untersucht. Bei gewöhnlicher Temperatur wirken *Chlorsulfosäure und Schwefelblumen* nicht aufeinander ein, beim Erwärmen findet lebhafte Reaction statt, indem schweflige Säure und Chlorwasserstoff entweichen und Schwefelchlorür S_2Cl_2 überdestillirt; gleichzeitig ist auch Schwefelsäure entstanden. *Gelber Phosphor* reagirt in der Kälte nur schwach auf Chlorsulfosäure, bei 25 bis 30° beginnt eine lebhafte Einwirkung unter Entweichen von Schwefligsäure- und Salzsäuregas; dabei erhitzt sich die Flüssigkeit, die Reaction wird immer stürmischer und endet mit heftiger Explosion des Apparats. *Rother Phosphor* wird erst bei stärkerem Erwärmen angegriffen, es entweichen dabei schweflige Säure und Chlorwasserstoff und einige Tropfen (Phosphoroxychlorid?) destilliren über; im Rückstand befindet sich Phosphorsäure. Gepulvertes *Arsen* reagirt bei gelindem Erwärmen unter lebhafter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Bei stärkerem Erhitzen destillirt Arsentrichlorid, während etwas Arsenigsäureanhydrid in der Retorte zurückbleibt. *Antimon* giebt etwas Antimontrichlorid, da der gröſste Theil desselben durch die mitentstehende Schwefelsäure zersetzt wird. *Zinn* wirkt im feinvertheilten Zustand schon in der Kälte unter Selbsterhitzung, Ent-

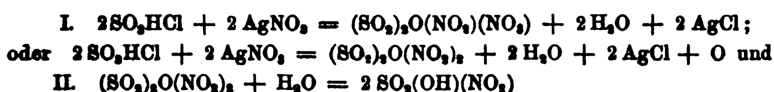
(1) Ber. 1882, 416.

wicklung von Schwefeldioxyd und Bildung von Zinntetrachlorid. Die Einwirkung erfolgt glatt nach der Gleichung : $4 SO_3HCl + Sn = SnCl_4 + 2 SO_2 + 2 SO_4H_2$. Ob die Einwirkung von Chlor entziehenden Stoffen auf die Chlorsulfonsäure zunächst nach der Gleichung : $2 SO_2(OH)Cl = Cl_2 + S_2O_6H_2$ verläuft, suchten Sie gleichfalls durch den Versuch zu entscheiden. Es liefs sich jedoch keine Spur von Unterschwefelsäure in dem selbst bei möglichst niederer Temperatur dargestellten Reactionsproduct nachweisen. Die Leichtigkeit, mit welcher die Einwirkung von Zinn auf Chlorsulfosäure erfolgt, läfst sich zu einer *Darstellung von Zinntetrachlorid* verwenden. Man braucht nur Salzsäuregas zu mit rauchender Schwefelsäure übergossenem Zinn zu leiten, worauf bei der Destillation reichlich Zinntetrachlorid überdestillirt. Gepulverte frisch ausgeglühte *Holzkohle* entwickelt beim starken Erhitzen viel Schwefel- und Kohlendioxyd. Kohlenoxysulfid sowie verdichtbare Producte liefsen sich nicht erhalten. Chlorsulfonsäure wirkt demnach auf die genannten Metalloïde und Zinn mit Ausnahme des Kohlenstoffs direct chlorirend ein.

Dieselben (1) haben ferner analoge Versuche mit *Sulfurylchlorid* SO_2Cl_2 angestellt. Mit *gelbem Phosphor* tritt selbst beim Erwärmen nur schwache Reaction ein, auf rothen Phosphor wirkt Sulfurylchlorid aufserordentlich lebhaft, unter Bildung von Schwefeldioxyd und Phosphortrichlorid; ebenso wird *Arsen* und *Antimon* schon in der Kälte lebhaft unter Entwicklung von Schwefeldioxyd in Arsen- bezw. Antimontrichlorid übergeführt. Auf *Zinn* wirkt es dagegen nur schwierig und unvollständig, unter Bildung von Zinntetrachlorid. Auch auf *Natrium* wirkt es nur schwach. Kohle und Schwefel werden gar nicht angegriffen. Auf organische Säuren wirkt es ähnlich wie Phosphorpentachlorid oder -oxychlorid, indem es den Austausch der Hydroxylgruppe gegen Chlor herbeizuführen vermag. Mit benzoës. Natron erhitzt gab es Benzoylchlorid neben reichlicher Menge von Benzoësäureanhydrid.

(1) Ber. 1882, 1736.

T. E. Thorpe (1) hat die Einwirkung der *Oxychloride des Schwefels auf Silbernitrat* untersucht. *Thionylchlorid*, $SOCl_2$, wirkt heftig unter Bildung von Chlorsilber und *Nitrosulfochlorid* $SO_2Cl(ONO)$ ein. *Sulfurylchlorid* SO_2Cl_2 ist ohne Wirkung, selbst wenn es darüber abdestillirt wird, dagegen wirkt die *Chlorsulfonsäure* $SO_2(OH)Cl$ wieder heftig ein, unter Bildung von Chlorsilber und Nitrosulfosäure (Bleikammerkrystalle), $SO_2(OH)NO_2$. Die Reaction scheint übrigens in zwei Phasen:



I. $2 SO_3HCl + 2 AgNO_3 = (SO_2)_2O(NO_2)(NO_3) + 2 H_2O + 2 AgCl$;
oder $2 SO_3HCl + 2 AgNO_3 = (SO_2)_2O(NO_2)_2 + 2 H_2O + 2 AgCl + O$ und
II. $(SO_2)_2O(NO_2)_2 + H_2O = 2 SO_2(OH)(NO_2)$

zu verlaufen.

Nach A. Ditte (2) erhält man *Chlorhydrat* in schönen deutlichen Krystallen, wenn man dasselbe in den einen Schenkel einer U-Röhre bringt, die Röhre zuschmilzt, durch Erwärmen das Hydrat zersetzt und durch Eintauchen des andern Schenkels in eine Kältemischung das frei gewordene Chlor condensirt. Läfst man jetzt die Röhre in einem Raum, dessen Temperatur wenig wechselt, stehen in der Weise, dafs der das Chlor enthaltende Schenkel in freier Luft, der andere in einem mit Wasser gefüllten Gefäfs sich befindet, so entstehen im Laufe der Zeit grofse, stark glänzende, octaëdrische Krystalle, die anscheinend dem regulären System angehören.

J. Casthélaz (3) empfiehlt, um die Bildung von *Jodwasserstoff in der Jodtinctur* zu verhüten, den Zusatz einer kleinen Menge von jods. Alkali.

L. Troost (4) hat die Existenz neuer Verbindungen der *Salpetersäure und Essigsäure mit Ammoniak* (5) durch die von Ihm früher (6) angewandte Methode der Bestimmung der Tension bei einer gegebenen Temperatur nachgewiesen. Dieselbe gründet sich auf die Thatsache, dafs man bei einer bestimmten der Dissociation fähigen Verbindung wachsende Mengen des

(1) Chem. Soc. J. 41, 297. — (2) Compt. rend. 95, 1283. — (3) Monit. scientif. [3] 12, 425. — (4) Compt. rend. 94, 789. — (5) Vgl. Divers und Raoult, JB. f. 1873, 219. — (6) JB. f. 1879, 209; f. 1881, 180.

oberhalb derselben befindlichen Gases wegnehmen kann, ohne dafs die Tension ihren constanten Werth verliert, so lange die Verbindung nicht vollständig zersetzt ist; während wenn das Gas nur absorbirt oder condensirt ist, jede Wegnahme desselben eine Verminderung der Dissociation veranlafst. Die erste Verbindung der Salpetersäure mit Ammoniak, welche Er derart nachzuweisen vermochte, enthielt auf 2 Mol. HNO_3 5 Mol. NH_3. Dieselbe ist bei Temperaturen unterhalb — 22° fest, schmilzt langsam bei dieser Temperasur zu einer sehr beweglichen Flüssigkeit. Während des Schmelzens unterscheidet man dünne rhomboïdale Blättchen, welche mit einander verbunden die feste Masse verursachten. Das geschmolzene Salz zeigt die Eigenschaft der Ueberschmelzung, es bleibt klebrig und erstarrt erst gegen — 30° zu einer durchscheinenden blätterigen Masse. Die bei einer gegebenen Temperatur constante Tension wächst sehr mit der Zunahme der ersteren.

Temperatur	Dissociationsspannung
— 30°	90 mm
— 26°	115 „
— 18°	170 „
— 10°	250 „
0°	365 „
+ 10,1°	525 „
+ 14°	600 „
+ 18,4°	715 „
+ 20,8°	765 „
+ 25°	930 „

Aufser dieser Verbindung scheinen einige Tensionsbestimmungen die Existenz eines zweiten *Nitrats* $NO_3H . 4 NH_3$ anzudeuten. Diese Verbindung wird aber erst bei — 55° fest. Eine Verbindung der *Essigsäure mit Ammoniak* $C_2H_4O_2 . 4 NH_3$ schmilzt gegen — 18° und bleibt im Zustand der Ueberschmelzung bis gegen — 40°. Eine zweite Verbindung $C_2H_4O_2 . 7 NH_3$ schmilzt bei — 32° und erstarrt erst gegen — 50°. Ihre Dissociationsspannung unterhalb ihrem Schmelzpunkt gemessen ist constant bei der gleichen Temperatur, wächst aber rasch mit Zunahme derselben.

Raoult (1) bestätigt die Angaben von Troost (2) über die Zusammensetzung der von Ihm früher (3) dargestellten Verbindung von *Ammoniak mit Ammoniumnitrat,* und weist darauf hin, dafs man die Zusammensetzung einer im Zustande der Dissociation befindlichen chemischen Verbindung im Gegensatz zu einem durch Absorption oder Auflösung entstandenen Gemenge auch dadurch feststellen kann, dafs man den Körper bei verschiedenen Temperaturen wägt. Bei einer chemischen Verbindung wird, so lange die Temperatur unterhalb derjenigen liegt, bei welcher die Dissociationsspannung gleich ist dem Atmosphärendruck, keine Zersetzung eintreten, das Gewicht bleibt constant; sobald aber diese Temperatur überschritten wird, findet eine beträchtliche Gasentwickelung und Verminderung des Gewichtes statt. Bei einem Körper, welcher das Gas nur condensirt oder aufgelöst enthält, wird dagegen eine regelmäfsige und continuirliche Abnahme sich zeigen. Im gegebenen Fall sind die Mengen Ammoniak, welche von 100 g Ammoniumnitrat bis zur vollständigen Sättigung aufgenommen werden, unter 745 mm berechnet :

bei 0°	48,1 g;		bei 6°	42,1 g
„ 12°	32,8 „		„ 18°	32,0 „
„ 24°	28,0 „		„ 30°	18,0 „

Das Maximum des Ammoniaks vermindert sich rasch von 0 auf 12°, von hier bis 18° bleibt es nahezu constant, um dann bis 30° sich von neuem zu vermindern. Die Flüssigkeit enthält daher eine bestimmte Verbindung, welche im Mittel 32,4 g NH_3 mit 100 g NH_4NO_3 verbunden enthält, was der Formel $2NH_4NO_3 . 3NH_3$ entspricht. Das bei niederer Temperatur mit noch mehr NH_3 gesättigte Ammoniumnitrat ist übrigens leicht in die fragliche Verbindung überzuführen. Man braucht es nur mit einem kleinen Ueberschufs fein gepulverten Ammoniumnitrats zu schütteln.

Isambert (3) zeigte durch Diffusionsversuche, dafs im *Dampf*

(1) Compt. rend. **94**, 1117. — (2) Dieser Bericht S. 235. — (3) JB. f. 1873, 219. — (4) Compt. rend. **95**, 1355.

des Ammoniumsulfhydrats keine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge gleicher Volume Ammoniak und Schwefelwasserstoff anzunehmen sei (1).

Derselbe hatte früher (2) nachgewiesen, dafs die Dampfspannungen des Ammoniumsulfhydrats bei Gegenwart eines Ueberschusses seiner Bestandtheile Ammoniak oder Schwefelwasserstoff einem einfachen Gesetze folgen, dahin lautend, dafs der Schwefelwasserstoff und das Ammoniak in dem Gemenge denselben Druck ausüben, mögen sie frei oder verbunden sein, dafs demnach der Druck des einen im umgekehrten Verhältnifs zum Druck des andern steht. Durch eine Zusammenstellung der darnach berechneten und gefundenen Werthe zeigte Er die Richtigkeit desselben. In gleicher Weise hat Er jetzt (3) die Tension des *Ammoniumcyanids* bestimmt und gefunden, dafs die Tensionen der Blausäure und des Cyanammoniums regelmäfsig zunehmen mit der Temperatur, dafs die Tension des Cyanammoniums bei Ueberschufs an Blausäure dieselbe ist, wie die der Blausäure, wodurch das von Engel und Moitessier (4) aufgestellte Gesetz scheinbar bestätigt wird. Die Annahme der Letzteren, dafs das Cyammonium nicht flüchtig ist in Gegenwart von Blausäure bei einer Dampfspannung, welche höher ist als die seinige, ist nicht richtig, sondern die Tension der Blausäure vermindert sich bei Gegenwart von Cyanammonium so stark, dafs die Summe der Tensionen der beiden Körper dieselbe ist, wie die der Blausäure allein. Das letztere läfst sich leicht dadurch beweisen, dafs das Gas nicht lediglich aus Blausäure besteht, sondern auch noch reichliche Mengen von Ammoniak enthält.

E. Maumené (5) will bei der Reduction der *salpeters. Salze* mit Natriumamalgam aufser *Hydroxylamin* auch noch eine Verbindung $N_2O_3H_4$ *(untersalpetrige Säure?)* erhalten haben. Er stellt ferner Angaben über die von Ihm dargestellten Ver-

(1) Vgl. JB. f. 1881, 1133. — (2) JB. f. 1881, 1133. — (3) Compt. rend. **94**, 958. — (4) JB. f. 1881, 1134. — (5) Monit. scientif. [3] **12**, 467.

bindungen NH_2 und NH in Aussicht. Mit Hülfe der ersteren soll Ihm auch die Synthese des *Chinins* geglückt sein.

V. Meyer (1) empfiehlt zur Darstellung von *salzs. Hydroxylamin* folgendes Verfahren. Die nach der Methode von Dumreicher (2) (Reduction von Salpeteräther durch Zinnchlorür) gewonnene saure Lösung, welche salzs. Hydroxylamin, die Chloride des Eisens und zuweilen noch anderer schwerer Metalle, etwas Chlorcalcium, Salzsäure und Salmiak enthält, wird durch Eindampfen stark concentrirt und dann unter guter Abkühlung mit Soda übersättigt. Alle schweren Metalle, Calcium u. s. w. werden ausgefällt und durch Filtration entfernt, das Filtrat vorsichtig mit Salzsäure angesäuert, eingedampft und der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, wobei Kochsalz und der gröfste Theil des Salmiaks zurückbleiben. Aus der heifsen alkoholischen Lösung scheiden sich beim Erkalten blendend weifse Krystalle aus, die ungefähr 90 Proc. völlig haltbares salzs. Hydroxylamin sind.

D. E. Johnstone (3) empfiehlt zur Darstellung von *Stickoxyd*, eine Lösung von Schwefelcyankalium (4 Thle.) mit Kobaltnitrat (2 Thln.) zu erhitzen, wobei eine reichliche Menge von Stickoxyd entwickelt wird : $4 KCNS + Co(NO_3)_2 + H_2O = 6 NO + C_4 + 2 K_2S + CoS + S + H_2O$.

G. Lunge (4) hält den von O. Witt (5) gegen die Existenz des *Salpetrigsäureanhydrids* im Dampfzustande vorgegebrachten Grund, dafs sich die gasförmige salpetrige Säure gegen Anilin wie ein Gemenge von NO_2 und NO verhalte, für nicht genügend, um diese Frage zu entscheiden, hält vielmehr den von Ihm (6) gelieferten positiven Nachweis, dafs N_2O_3 selbst bei enormem Sauerstoffüberschufs nicht vollständig in N_2O_4 übergeht, was doch bei einem Gemenge von N_2O_4 und NO der Fall sein müfste, für zwingend, die Existenz von N_2O_3 im Dampfzustande als feststehende Thatsache ansehen zu müssen.

(1) Ber. 1882, 2789. — (2) JB. f. 1880, 267. — (3) Chem. News 45, 159. — (4) Ber. 1882, 495. — (5) Ber. 1879, 2188. — (6) JB. f. 1879, 212.

S. Kappel (1) hat die Bildung von *Salpetersäure und salpetriger Säure* aus Ammoniak bei Gegenwart von Luft und starken Basen näher untersucht, und dabei das von Schönbein (2) beobachtete Verhalten des Kupfers gegen Ammoniak zu Grunde gelegt. Aus Seinen mannigfachen Versuchen ergaben sich folgende Schlüsse. Der Uebergang des Ammoniaks bei Gegenwart von Kupfer und Luft resp. Sauerstoff in Salpetersäure und salpetrige Säure findet auch in der Kälte statt, wird aber durch Wärme sehr beschleunigt, so dafs nach langer Einwirkung in beiden Fällen alles Ammoniak oxydirt wird. Eine solche Beschleunigung der Oxydation wird auch in der Kälte erzielt, wenn im Kohlensäurestrom gearbeitet wird, weil dabei Carbonate gebildet werden. Bei gänzlichem Abschlufs der Luft läfst sich die Oxydation des Ammons in Berührung mit Kupfer nicht bestimmt nachweisen. Aufser Kupfer vermögen auch Zink und Eisen in Berührung mit Ammoniak und bei Zutritt der Luft die Bildung von Nitriten zu bewirken, doch ist die Wirkung schwächer, als die des Kupfers, weil der im status nascens auftretende Wasserstoff eine theilweise Reduction der Salpetersäure und salpetrigen Säure veranlafst.

W. Zorn (3) bestreitet auf Grund wiederholter Versuche die Angabe von Menke (4), dafs durch Schmelzen von Natronsalpeter mit Eisenfeilen *untersalpetrigs. Natrium* entstehe, und glaubt, dafs eine Verwechselung mit kohlens. bezw. phosphors. Salz vorläge, welche Säuren fast gleiches Aequivalentgewicht mit der untersalpetrigen Säure besitzen. Dagegen läfst sich mittelst frisch gefälltem Eisenoxydulhydrat eine Natriumnitrat- sowie -nitritlösung reduciren, wobei unter starker Erwärmung untersalpetrige Säure, Ammoniak, Stickstoff und reichlich Stickoxydul entsteht. Man verfährt am besten derart, dafs man reinen Eisenvitriol mit verdünnter Kalkmilch gerade ausfällt

(1) Arch. Pharm. [3] **20**, 567. — (2) JB. f. 1856, 311; f. 1861, 167; vgl. auch Berthelot und Péan St. Gilles, JB. f. 1863, 273; Peligot, JB. f. 1861, 166; Schweizer, JB. f. 1859, 217; Knop, JB. f. 1859, 217; Millon, JB. f. 1860, 100. — (3) Ber. 1882, 1258. — (4) JB. f. 1878, 222.

und dem nicht zu dicken Brei von Eisenoxydulhydrat und Gyps eine Lösung von Natriumnitrit (1 Nitrit auf 10 Vitriol) zusetzt und unter Kühlung sich selbst überläſst. Nach Beendigung der Reaction wird die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert und durch Silbernitrat das *Nitrosylsilber* ausgefällt. Aus 100 g Natriumnitrit erhält man circa 10 g Nitrosylsilber.

Derselbe(1) macht Angaben über die Basicität der *untersalpetrigen Säure* (2). Durch Zusammenbringen von freier untersalpetriger Säure mit untersalpetrigs. Kalium, -Natrium, -Thallium und -Silber lassen sich saure Salze nicht gewinnen. Das Nitrosylsilber wird zwar gelöst, was für die Bildung eines sauren Salzes spricht, beim Verdampfen hinterbleibt aber nur das ursprüngliche Salz. Dagegen läſst sich ein saures Baryumsalz erhalten. *Untersalpetrigs. Baryum*, $Ba(NO)_2$, entsteht beim Vermischen der Lösungen von untersalpetrigs. Natrium (aus AgNO und NaCl) und einem Baryumsalz als weiſser voluminöser, rasch krystallinisch werdender Niederschlag, oder aus verdünnteren Lösungen als prachtvolle, oft centimeterlange Nadeln. In Wasser fast unlöslich, wird es bei längerem Stehen damit, rascher beim Erwärmen in Stickoxydul und Barythydrat zerlegt, ebenso wird es im feuchten Zustande von der Kohlensäure der Luft vollständig zersetzt. In concentrirten Säuren löst es sich unter Stickoxydulentwicklung. In verdünnter Essigsäure ist es dagegen unverändert löslich und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak oder Barytwasser wieder gefällt. Wird zu dem in Wasser suspendirten Salz allmählich verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, so bildet sich ein in Wasser leicht lösliches Baryumsalz und die Reaction bleibt neutral, so lange nicht mehr als 1 Aeq. Schwefelsäure auf 2 Aeq. Baryumsalz zugesetzt ist. Bei weiterem Zusatz von Schwefelsäure wird die Lösung stark sauer, während reichliche Mengen Baryt in der Lösung sich befinden. Die eben noch neutrale Lösung liefert auf Zusatz von Ammoniak oder Barytwasser den Niederschlag

(1) Ber. 1882, 1007. — (2) JB. f. 1877, 220; f. 1879, 211.

von reinem untersalpetrigs. Baryt, da keine andere Säure in der Lösung zugegen ist. Diese ist jedoch aufserordentlich zersetzlich. Schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt Entwickelung von Stickoxydul und Ausscheidung des neutralen Salzes in schönen Krystallen. Es ist daher unmöglich, das saure Salz im festen Zustande frei von neutralem zu erhalten. Durch Verdampfen concentrirter Lösungen des sauren Salzes im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid wurden neben geringen Mengen des neutralen Salzes gröfstentheils lange Krystallnadeln, die sich leicht in Wasser lösen, erhalten, welche offenbar das krystallisirte saure Salz sind. Die Existenz eines sauren Salzes, die auch durch Feststellung des Verhältnisses zwischen Säure und Basis in der wässerigen Lösung bestätigt wurde, spricht somit für die zweibasische Natur der untersalpetrigen Säure und für die Formel $N_2O_2H_2$.

P. Hautefeuille und J. Chappuis (1) hatten früher nachgewiesen, dafs die Darstellung des *Ozons* durch Elektrisirung der Luft von der Bildung der *Uebersalpetersäure* (2) begleitet ist. Die Bildung dieser letzteren ist ebenso begrenzt wie die des Ozons; sowie ein Maximum erreicht ist zersetzt sie sich bei weiterer Einwirkung des elektrischen Stroms rasch in Untersalpetersäure und Sauerstoff, was sich durch eine plötzliche Veränderung des Drucks und durch Rothfärbung des Gases zu erkennen giebt. Gleichzeitig verschwindet auch das Ozon, augenscheinlich in Folge der bei der Zersetzung der Uebersalpetersäure stattfindenden Wärmeentwickelung. Dabei läfst sich selbst durch eine verlängerte Einwirkung des Stroms eine Rückbildung von Ozon oder Uebersalpetersäure nicht wahrnehmen. Für die Darstellung der Uebersalpetersäure wird sich daher ein Gemenge von Untersalpetersäure und Sauerstoff nicht eignen. Um die gröfste Menge von Uebersalpetersäure zu erhalten, mufs man bei niederer Temperatur den elektrischen Strom auf das Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff einwirken lassen. Während die Zusammensetzung des Gasgemisches von

(1) Compt. rend. **94**, 1111. — (2) JB. f. 1881, 183.

geringerem Einflufs ist (bei einer Mischung von 4 bis 8 Vol. Sauerstoff auf 2 Vol. Stickstoff beträgt bei 15° und 600mm Druck die Menge der gebildeten Uebersalpetersäure circa 30 Proc.), wird dagegen bei einer Erniedrigung der Temperatur auf 5° die Menge der Uebersalpetersäure um 1/4 erhöht. Es ist ferner nothwendig, durch einen Vorversuch die Zeit zu bestimmen, welche nöthig ist, um die Uebersalpetersäure in Untersalpetersäure zu zerlegen, damit man bei der Darstellung die Elektrisirung in dem geeigneten Moment unterbrechen kann. In den am besten construirten Apparaten beginnt diese Zersetzung gewöhnlich nach 3/4 bis einer Stunde einzutreten, während in weniger vollkommenen Apparaten eine bis zwei Stunden erforderlich sind. Man kann auch den Fortschritt in der Bildung der Uebersalpetersäure durch die Beobachtung ihres Absorptionsspectrums verfolgen. Die Zusammensetzung der *Uebersalpetersäure* ergiebt sich nach Denselben (1), da eine Isolirung der Krystalle und directe Bestimmung nicht möglich ist, sowohl aus der Zusammensetzung des von Schwefelsäure absorbirten Gases, als auch aus der Contraction, welche das aus Sauerstoff und Stickstoff bestehende Gasgemenge durch den Uebergang in Uebersalpetersäure und Ozon erfährt, übereinstimmend zu NO_3.

Verneuil (2) stellt *Selenstickstoff* (3) durch Einleiten von Ammoniakgas in Schwefelkohlenstoff, in welchem Selenperchlorid $SeCl_4$ suspendirt ist, dar. Es scheiden sich reichliche Mengen von Chlorammonium aus, während sich die Flüssigkeit zuerst rosa, dann cochenilleroth färbt. Bei fortgesetztem Einleiten verschwindet die Färbung und es scheiden sich braune Flocken eines Gemenges von Selen und Stickstoffselen ab. Man fährt mit dem Einleiten des Gases fort, bis die Flocken eine schöne Orangefarbe annehmen. Die Flüssigkeit riecht dann stark nach Ammoniak und es entwickelt sich Stickstoff gegen Ende des Versuchs. Man filtrirt, wäscht mit Schwefelkohlenstoff, ent-

(1) Compt. rend. **94**, 1306. — (2) Bull. soc. chim. [2] **38**, 548. — (3) Vgl. Wöhler u. Espenschied, JB. f. 1859, 91.

fernt den Ueberschufs der Flüssigkeit durch Pressen zwischen Leinwand und trocknet schliefslich in einem Luftstrom. Das orangegelbe Pulver ist eine Mischung von Chlorammonium und Selenstickstoff, die man durch Wasser von einander trennt. Seine Zusammensetzung ist Se_2N. Es ist ein hellorangegelbes amorphes Pulver, unlöslich in Wasser, Aether und absolutem Alkohol, sehr wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig. Im trockenen Zustand detonirt es durch Stofs oder Schlag sehr heftig; beim Erhitzen findet die Explosion gegen 230° statt. Es adhärirt sehr stark beim Reiben mit schlecht leitenden Körpern. Durch Kalilauge wird es zersetzt, es scheidet sich Selen ab und Ammoniak entweicht; Salzsäure wirkt in ähnlicher Weise.

J. Corne (1) hat über das *Leuchten des Phosphors* Versuche angestellt. Bringt man in eine mit Quecksilber gefüllte Röhre zuerst etwa $^1/_3$ ihres Volumens Sauerstoff, dann einige Cubikcentimeter destillirtes ausgekochtes Wasser, so leuchtet, wenn man an einem Draht etwas Phosphor in die Sauerstoffatmosphäre einführt, der Phosphor. Bringt man jedoch einige Stückchen Phosphor in den Apparat, aber so, dafs sie ganz von Wasser bedeckt sind, und läfst einige Monate stehen, so leuchtet ein in den Sauerstoff gebrachtes Stück Phosphor nicht mehr. Dieses veränderte Verhalten erklärt Er dadurch, dafs der Phosphor Dämpfe entwickele, welche durch das Wasser in den Sauerstoff dringen. Der letztere sättigt sich schliefslich ganz mit Phosphordampf, so dafs der in das Gas gebrachte Phosphor nicht mehr verdampfen kann. Weil nun unter diesen Bedingungen der Phosphor weder leuchtet, noch sich oxydirt, so ist man zu der Annahme gezwungen, dafs die *Verdampfung* des Phosphors die Hauptursache der Phosphorescenz und des Leuchtens desselben ist.

P. Thénard (2) hat beim Schmelzen einer gröfseren Menge *Phosphors* eine Stange erhalten, die beim Erstarren durch

(1) Chem. Centr. 1882, 611; Ausz. aus J. Pharm. Chim. [5] **6**, 17. — (2) Compt. rend. **95**, 409.

die ganze Masse hindurch *schwarz* wurde, während die meisten ihre gewöhnliche Farbe beibehielten; eine andere schwärzte sich nur an ihrem unteren Ende, während das übrige sich nicht veränderte. Er will nun versuchen, ob nicht der überschmolzene und stark abgekühlte Phosphor in diese schwarze Modification sich überführen läfst.

Th. Salzer (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *Unterphosphorsäure* fortgesetzt. Seine frühere Vermuthung, dafs die Unterphosphorsäure das letzte Product der freiwilligen Oxydation des Phosphors sei, fand Er nicht bestätigt. Die Hypophosphate und ihre Lösungen sind beständig, während die freie Säure beim Aufbewahren oder Concentriren eine fortwährende Spaltung in phosphorige Säure und Pyrophosphorsäure erfährt. Ueber eine Anzahl neuer Salze, sowie Seine Ansichten über die Molekularformel der Unterphosphorsäure ist schon theilweise früher (3) berichtet, so dafs hier eine kurze Zusammenstellung der bis jetzt dargestellten Salze genügen wird. *Kaliumsalze* : Neutrales Salz oder Tetrakaliumsubphosphat $P_2O_6K_4 . 8 H_2O$. Einviertelsaures Salz oder Trikaliumsubphosphat $P_2O_6K_3H . 3 H_2O$. Zweiviertelsaures Salz oder Dikaliumsubphosphat $P_2O_6K_2H_2$ mit 2 oder $3 H_2O$. Dreiviertelsaures Salz oder Monokaliumsubphosphat $P_2O_6KH_3$. Fünfachtelsaures Salz oder Trikaliumdisubphosphat $(P_2O_6)_2K_3H_5 . 2 H_2O$. *Natriumsalze* : Neutrales Salz oder Tetranatriumsubphosphat $P_2O_6Na_4 . 10 H_2O$. Einviertelsaures Salz oder Trinatriumsubphosphat $P_2O_6Na_3H . 9 H_2O$. Zweiviertelsaures Salz oder Dinatriumsubphosphat $P_2O_6Na_2H_2 . 6 H_2O$. Dreiviertelsaures Salz oder Mononatriumsubphosphat $P_2O_6NaH_3 . 2 H_2O$. Dreiachtelsaures Salz oder Pentanatriumdisubphosphat $(P_2O_6)_2 Na_5H_3 . 20 H_2O$ (3). *Ammoniumsalze* : Neutrales Salz oder Tetraammoniumsubphosphat $P_2O_6(NH_4)_4 . H_2O$ (?). Zweiviertelsaures Salz oder Diammoniumsubphosphat $P_2O_6(NH_4)_2H_2$. Einviertelsaures Salz oder Monoammoniumsubphosphat $P_2O_6(NH_4)H_3$. *Baryumsalze* : Neutrales Salz oder Dibaryumsubphosphat $P_2O_6Ba_2$.

(1) Ann. Chem. **211**, 1. — (2) JB. f. 1881, 191. — (3) Siehe die folgende Mittheilung.

Saures Salz oder Monobaryumsubphosphat $P_2O_6BaH_2 . 2H_2O$. *Calciumsalze*: Neutrales Salz oder Dicalciumsubphosphat $P_2O_6Ca_2 . 2H_2O$. Saures Salz oder Monocalciumsubphosphat (nicht analysirt).

P. Haushofer (1) hat das *Pentanatriumdisubphosphat* $P_2O_6Na_5H_3 . 20H_2O$ krystallographisch untersucht. Krystallsystem monosymmetrisch a : b : c = 1,3638 : 1 : 0,5761; β = 78°38'. Beobachtete Formen 0P, ∞P∞, ∞P∞, P, 5P∞, etwas seltener — 5P∞ und — 5P. Die Krystalle erscheinen meist dick tafelförmig, das Salz verwittert schon in wenigen Minuten an der Luft und wird porcellanweifs.

Nach J. Corne (2) läfst sich die *Unterphosphorsäure* leicht und rasch auf folgende Weise erhalten. Ein Ballon von drei l Inhalt wird mit einem durchbohrten Korke verschlossen, in welchem eine rechtwinkelig umgebogene Glasröhre steckt. Man füllt den Ballon zur Hälfte mit einer Lösung von Kupfernitrat, erhalten durch Auflösen von Kupferspähnen in Salpetersäure. Zu dieser Lösung setzt man 30 bis 40 g Phosphor und verschliefst den Ballon, welchen man bis an den Hals in Wasser taucht. Dieses wird allmählich bis zum Sieden erhitzt. Der Phosphor bedeckt sich bald mit einer Schicht von Kupfer und Kupferphosphür; bei 70° wird er an der Oberfläche flüssig und verbrennt auf Kosten des im Ballon enthaltenen Sauerstoffs. Jetzt geht die Zersetzung des Kupfernitrats rasch und regelmäfsig unter Entwicklung von Untersalpetersäuredämpfen vor sich. Man setzt von Zeit zu Zeit 10 g Phosphor hinzu, bis die blaue Flüssigkeit vollständig entfärbt ist. Das Reactionsproduct enthält Phosphorsäure, Unterphosphorsäure, phosphorige Säure und Ammoniak. Man filtrirt und sättigt zur Hälfte mit Soda, worauf sich saures unterphosphors. Natrium im unreinen Zustand absetzt, das durch Krystallisation gereinigt werden kann.

H. Goldschmidt (3) hat unter Anwendung des von Ihm und V. Meyer construirten Luftthermometers (4) den Siedepunkt

(1) Zeitschr. Kryst. **1**, 257. — (2) Chem. Centr. 1882, 611; Ausz. aus J. Pharm. Chim. [5] **6**, 123. — (3) Ber. 1882, 303. — (4) Dieser JB.: anal. Chem.

des *Phosphorpentasulfids* zu 518° (Bar. 728,5 bis 734 mm) bestimmt.

T. E. Thorpe und S. Dyson (1) haben *Thiophosphorylchlorid* $PSCl_3$ *auf Silbernitrat* einwirken lassen, in der Hoffnung, durch diese Reaction zu einem gemischten Anhydrid vom Typus des Salpeter-phosphorsäureanhydrids, in welchem ein Theil des Sauerstoffs durch Schwefel ersetzt wäre, zu gelangen. Statt dessen ging die schon in der Kälte heftig verlaufende Reaction nach der Gleichung : $PSCl_3 + 4AgNO_3 = Ag_3PO_4 + AgCl + SO_2 + 2NOCl + N_2O_4$ vor sich, wobei sich noch als später entstehendes Product $S_2O_5(NO_2)_2$ bildet.

R. H. Chittenden und S. W. Lambert (2) haben, veranlaſst durch eine gerichtliche Untersuchung, bei welcher Sie in einem menschlichen Körper neben *Wismuth* auch viel *arsenige Säure* aufgefunden hatten, nachzuweisen versucht, ob die letztere durch einen *Arsengehalt der Wismuthpräparate* in den *Organismus* gelangt sei oder nicht und dabei constatirt, daſs selbst bei einem ziemlich groſsen Arsengehalt des basischen Wismuthnitrats nur Spuren Arsen von dem Körper aufgenommen werden.

K. Preis (3) erhielt durch Einwirkung von *Natriumsulfhydrat auf arsenige Säure* und *Schwefelblumen* granatfarbene hexagonale Tafeln, deren Zusammensetzung und Eigenschaften mit der Verbindung übereinstimmt, welche Nilson (4) bei der Einwirkung von Sodalösung auf Schwefelarsen erhielt. Er glaubt jedoch, daſs die von Nilson für dieses *Natriumsulfarseniat* aufgestellte Formel $Na_2O . 2(As_2S_3O_2) . 7H_2O$ durch die Seinen analytischen Bestimmungen mehr entsprechende : $2Na_2O . As_2O_5 . 5As_2S_5 . 15H_2O$ ersetzt werden müsse. Auch glaubt Er, daſs mancher der jetzt als Sulfarsenite geltenden Verbindungen eine andere Zusammensetzung entspricht.

B. E. Sloan (5) hat durch Zusammenschmelzen von Jod und Arsen im richtigen Verhältniſs *Arsenpentajodid* dargestellt.

(1) Chem. Soc. J. 41, 297. — (2) Am. Chem. J. 3, 396. — (3) Chem. Centr. 1882, 747; Ausz. aus Sitzungsber. des böhm. Naturf.-Vereins, Mai, 1882. — (4) JB. f. 1876, 208. — (5) Chem. News 46, 194.

Er erhielt es als eine granatrothe krystallinische harzglänzende[1] Masse, welche bei 70° schmolz und an der Luft rasch ihr Aussehen veränderte. Ihr spec. Gewicht war ca. 3,93. In einer Stickstoffatmosphäre auf 200° erhitzt, bildet es braunrothe Dämpfe; am einen Ende der Röhre setzt sich Jod ab, während der nicht verflüchtigte Rückstand noch im wesentlichen die Zusammensetzung des Pentajodids besitzt. Bei längerem Erhitzen geht jedoch die *Dissociation* weiter und die Zusammensetzung des Rückstandes nähert sich immer mehr der des Arsentrijodids. Erhitzt man Arsen mit mehr Jod, z. B. im Verhältniſs As : 7 J, so hat die geschmolzene rückständige Masse, wenn nicht zu lang erhitzt wurde, trotzdem die Zusammensetzung eines Pentajodids; ein Beweis, daſs die über 5 Atome J hinausgehende Menge leichter abgespalten wird, als die 2 Atome Jod bei der Umwandlung von AsJ_5 in AsJ_3. Ein Versuch, das Arsenpentajodid durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff in besser krystallisirter Form zu erhalten, miſslang. Es blieben dabei nur die rubinrothen Krystalle des Arsentrijodids gemengt mit Jodkrystallen zurück. Das Pentajodid wird daher beim Lösen in CS_2, in Jod und AsJ_3 zersetzt. Bemerkenswerth ist übrigens der gegen 70° liegende Schmelzpunkt des Pentajodids gegenüber dem Schmelzpunkt des Trijodids (119°) und dem des Jods (114°).

Derselbe(1) machte ferner Angaben über die *Löslichkeit des Jods in Arsentrichlorid* :

100 Thle. $AsCl_3$ lösen bei	0°	8,42	Thle. Jod.
„ „ „ „ „	15°	11,88	„ „ .
„ „ „ „ „	96°	36,89	„ „

C. F. Cross und E. J. Bevan (2) weisen darauf hin, daſs man noch gegenwärtig die durch die verschiedensten Processe erhaltenen kohligen Substanzen mit dem Element *Kohlenstoff* verwechselt. Sie schlagen für die durch trockene Destillation, Einwirkung von wasserentziehenden Substanzen u. s. w. er-

(1) Chem. News **46**, 194. — (2) Phil. Mag. [5] **13**, 325.

haltenen Producte den Namen *Pseudokohlenstoffe* vor, und theilen einige Resultate mit solchen, welche aus Cellulose erhalten wurden, mit. Sie machen darauf aufmerksam, dafs der in den Kohlen noch enthaltene Wasserstoff und Sauerstoff, der in chemischer Verbindung angenommen werden mufs, bei manchen Reactionsgleichungen, z. B. bei der chemischen Theorie des Schiefspulvers, nicht aufser Acht gelassen werden darf, und dafs alle Theorien, welche den bedeutenden H- und O-Gehalt nicht berücksichtigen, nothwendig unvollständig sein müssen.

H. B. Dixon (1) hat nachgewiesen, dafs in einem vollkommen trockenen Gemenge von *Kohlenoxyd und Sauerstoff* durch den elektrischen Funken keine Explosion stattfindet, dafs dagegen eine kleine Menge Wasserdampf genügt, um die Verbindung der beiden Gase zu Kohlensäure zu veranlassen. Der Einflufs des Wasserdampfes erklärt sich dadurch, dafs sich derselbe mit dem Kohlenoxyd zu Kohlensäure und Wasserstoff umsetzt, welcher sich mit dem Sauerstoff wieder zu Wasser verbindet, das dann aufs Neue wieder mit Kohlenoxyd Kohlensäure zu bilden vermag. Er beschreibt die auch für Vorlesungszwecke geeigneten Versuche und dazu dienenden Apparate ausführlich.

Derselbe (2) hat auch die Schnelligkeit der Explosion einer *Mischung von Kohlenoxyd* und *Sauerstoff* mit verschiedenen Mengen Wasserdampf untersucht, indem Er mit der Explosionsröhre ein Quecksilbermanometer verband. Bei allen Versuchen wurden gleiche Gasmengen und gleiche Temperaturen angewendet. Da bei allen Versuchen die durch die Explosion entwickelte Wärme dieselbe war und auch die abkühlende Oberfläche dieselbe blieb, so mufs durch eine raschere Explosion das Gas stärker erhitzt und in Folge dessen das Quecksilber im Manometer höher hinauf getrieben werden, als durch eine langsamere. Seine Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten :

(1) Chem. News 46, 151. — (2) Chem. News 46, 151.

	Tension des Gasgemenges	Tension des Wasserdampfs	Stand des Quecksilbers im Eudiometer vor der Explosion	Stand des Quecksilbers im Eudiometer nach der Explosion	Druckangabe des Manometers	Temp. der Gase	Länge der Gassäule in mm
1	200	Spur	229	236	562	33	500
2	"	Spur	"	236,2	563	33,2	500
3	"	8,7	"	249,2	620	33	505
4	"	9,4	"	249,6	622	33,5	505
5	"	25	"	249,4	621	34	514
6	"	38	"	252,6	638	33,3	524
7	"	40	"	252,6	638	34	525

Nach M. Traube (1) findet die von Baumann (2) beobachtete *Oxydation des Kohlenoxyds durch Palladiumwasserstoff und Sauerstoff* in der Weise statt, daſs sich zunächst Wasserstoffhyperoxyd bildet, welches unter Vermittelung von wasserstofffreiem Palladium das Kohlenoxyd zu Kohlensäure oxydirt. Nach späteren Angaben (3) wird schon durch wasserstofffreies Palladium bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoff Kohlenoxyd zu Kohlensäure oxydirt. Hierbei entsteht auch Wasserstoffhyperoxyd. Platin verhält sich ebenso. Schüttelt man ferner Platin in Form von Blech oder Draht mit Wasserstoff, Luft und Wasser, so entsteht sofort reichlich Wasserstoffhyperoxyd.

B. Rathke (4) hat die bisher noch nicht sicher entschiedene Frage, ob die *Reduction der Kohlensäure* durch glühende Kohle (5), welche den Erfahrungen der *Thermochemie*, da die Vereinigung von CO + O 66810, die von C + O nur 30150 cal entwickelt, widerspricht, eine vollständige sei, eingehender geprüft und gefunden, daſs selbst bei langsamem Durchleiten von Kohlensäure durch eine eiserne, mit Kohlen gefüllte und zum Glühen erhitzte Röhre, stets eine erhebliche Menge Kohlensäure unverändert bleibt. Auch als Er den Versuch in Glasröhren

(1) Ber. 1882, 2325. — (2) JB. f. 1881, 156. — (3) Ber. 1882, 2854. — (4) Chem. Centr. 1882, 33; Ausz. aus Abhandl. d. naturf. Ges. zu Halle **15**, 225. — (5) Vgl. JB. f. 1881, 1106.

ausführte und die Kohlensäure eine halbe Stunde lang mit den glühenden Kohlen in Berührung liefs und dann noch bis zur vollständigen Abkühlung der zugeschmolzenen Röhren wartete, liefsen sich noch bedeutende Mengen von Kohlensäure nachweisen. Er hält es daher für unmöglich, die Kohlensäure vollständig in Kohlenoxyd umzuwandeln und erblickt darin eine Stütze für den allgemeinen Satz, dafs alle Processe, welche an sich Wärme binden, stets begrenzt sind.

S. Wroblewski (1) theilt Beobachtungen über die Verbindung der *Kohlensäure mit Wasser* mit. Wenn genügend Kohlensäuregas in Berührung mit Wasser in einem auf 0° erhaltenen Raum verdichtet wird, so verflüssigt sich die nicht absorbirte Kohlensäure und man erhält zwei deutlich von einander getrennte Flüssigkeitsschichten, eine untere aus Wasser mit mehr oder weniger absorbirter Kohlensäure, und eine obere leichtere, aus flüssiger Kohlensäure bestehend. Vermindert man den Druck langsam, so verflüchtigt sich die Kohlensäure und kehrt wieder in ihren ursprünglichen Zustand zurück. Wenn man jedoch die Kohlensäure bis beinahe zu dem Punkt ihrer Verflüssigung comprimirt und dann ein wenig Gas ausströmen läfst, um eine Spur einer festen Masse, sei es im Wasser, oder an der Gefäfswand hervorzubringen, so bemerkt man eine andere Erscheinung. Jedesmal, so oft man den Druck in dem Apparat vergröfsert, bedeckt sich bei einem ganz bestimmten Druck (Er nennt ihn den kritischen Druck) die Röhre mit einem halbdurchsichtigen Reif, und ebenso verschwindet, wenn man den Druck vermindert, bei demselben kritischen Druck der Reif. Dieser kritische Druck liegt für den Nullpunkt bei 12,3 atm. Bei höheren Temperaturen nimmt derselbe zu, z. B. bei 2,7° bei 16,7 atm; bei 3,6° bei 17,9; bei 5,3° bei 21,8; bei 6,1° bei 23,3; bei 6,8° bei 26,1 atm. Man kann diese Erscheinung beliebig oft hervorrufen, wenn man nur die Vorsicht beobachtet, dafs die feste Masse nicht vollständig verschwindet. Experimentirt man mit Wasser und Luft, so erhält man kein

(1) Compt. rend. **94**, 212.

ähnliches Resultat. Derselbe scheint zu seiner Erklärung mit Nothwendigkeit die Existenz eines leicht dissociirbaren *Kohlensäurehydrats* vorauszusetzen. Der kritische Druck, den man erreichen mufs, um die Erscheinung hervorzubringen und unterhalb dessen sie wieder verschwindet, entspricht der Dissociationsspannung des gebildeten Hydrats. Da das Mengenverhältnifs zwischen Wasser und Säure keinen Einflufs auf den Werth der kritischen Tension hat, so ist es wahrscheinlich, dafs nur ein einziges Hydrat (1) existirt. Es ist ferner wahrscheinlich, dafs dieses Hydrat leicht im Zustande der Ueberschmelzung verbleiben kann und dafs zu seiner Ueberführung in den krystallisirten Zustand die Gegenwart eines schon krystallisirten Körpers nothwendig ist.

M. Ballo (2) führt als Beweis für die Existenz des *Kohlensäurehydrats* in kohlensäurehaltigen Wässern die Thatsache an, dafs sich *Magnesium* in solchen Wässern unter Wasserstoffentwickelung löst. Auch in Kaliumdicarbonat löst sich Magnesium zuerst unter Kohlensäureentwickelung auf, doch gelingt es nicht, das ganze Dicarbonat zu zerstören. Viel energischer ist die Einwirkung des Magnesiums auf Natriumdicarbonat. Das letztere Salz wird auch durch die Wärme leichter zersetzt als das Kaliumsalz. Ebenso wie auf die sauren Salze der Kohlensäure wirkt das Magnesium auch auf die sauren Salze anderer organischen Säuren, sowie auf die Lösungen solcher Säuren, die wie schweflige Säure nur als Anhydride bekannt sind.

E. Obach (3) hat über das *Verhalten des Schwefelkohlenstoffs zu Kaliumpermanganat* (4) *und anderen Metallverbindungen* ausführliche Untersuchungen angestellt, deren hauptsächlichste Resultate sich im Folgenden zusammenfassen lassen. Weder

(1) Dasselbe enthält nach einer späteren Mittheilung (Compt. rend. **94**, 954), in welcher auch eine genaue Beschreibung des von Ihm angewandten Compressionsapparats gegeben ist, auf 1 Mol. CO_2 8 Mol. H_2O. — (2) Ber. 1882, 3003. — (3) J. pr. Chem. [2] **26**, 281 bis 307. — (4) Vgl. Allary, JB. f. 1881, 200.

festes Kaliumpermanganat noch dessen neutrale oder angesäuerte wässerige Lösungen wirken direct auf reinen Schwefelkohlenstoff ein, ebensowenig auf die in käuflichem Material vorhandenen übelriechenden senfölartigen Körper oder den freien Schwefel. Nur der etwa vorhandene Schwefelwasserstoff wird hierbei zerstört, wobei häufig freier Schwefel dafür in Lösung geht. Die durch reinen Schwefelkohlenstoff bewirkte langsame Reduction der Chamäleonlösung erfolgt secundär durch den Schwefelwasserstoff, welcher namentlich bei Einwirkung des Lichts durch Umsetzung mit dem Lösungswasser gebildet wird. Bei unreinem Schwefelkohlenstoff nimmt durch wiederholte und länger dauernde Behandlung mit Kaliumpermanganat die Menge des beim Verdampfen hinterbleibenden Rückstandes in den meisten Fällen zu. Unter einer Reihe von Substanzen, wie Kaliumdichromat, Bleichromat, Kalk, Chlorkalk, Quecksilberchlorid, Quecksilbersulfat wirkt letzteres im pulverförmigen Zustand angewandt am besten, um die senfölartigen Körper zu entfernen. Zur gründlichen Reinigung des Schwefelkohlenstoffs empfiehlt sich nach vorausgegangener Trennung von Wasser und Schmuz folgender Weg: Destillation über gebrannten Kalk, Ausschütteln mit gepulvertem Kaliumpermanganat, dann mit metallischem Quecksilber und zuletzt mit Quecksilbersulfat; schliefslich Rectification über Chlorcalcium direct in die Aufbewahrungsflasche, welche vor Licht zu schützen ist. Die Metalle Silber, Quecksilber und Kupfer wirken auf schwefelwasserstoffhaltigen sonst aber reinen Schwefelkohlenstoff bei Luftzutritt nach verhältnifsmäfsig kurzer Zeit ein, bei Luftausschlufs wird Silber gar nicht, Quecksilber kaum, jedoch Kupfer immer deutlich gefärbt. Bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff sollte die *Prüfung* des Schwefelkohlenstoffs auf freien Schwefel stets in ganz gefüllter Probeflasche d. h. bei Luftausschlufs vorgenommen werden. Alkalische Bleilösungen zersetzen den Schwefelkohlenstoffdampf nach kürzerer oder längerer Zeit, ebenso manche der senfölartigen Körper unter Bildung von Schwefelblei, und können deshalb nicht zur Reaction auf freien Schwefelwasserstoff dienen.

J. Taylor (1) hat einige Salze der *Thiokohlensäure* CS_3H_2 dargestellt. *Magnesiumthiocarbonat* CS_3Mg erhält man in folgender Weise. Magnesiumband wird über ein Platinblech gewickelt und in einer Flasche halb mit Schwefelkohlenstoff, halb mit Wasser übergossen. Nach wenigen Stunden erhält das Wasser eine gelbliche und nach 2 bis 3 Tagen eine goldgelbe Färbung. Es hat sich Magnesiumthiocarbonat gebildet, indem gleichzeitig entsprechend der Gleichung : $3\,CS_2 + Mg_2 = 2\,MgCS_3 + CO + H_2$ Kohlenoxyd und Wasserstoff entweicht. Auch ohne die Gegenwart des Platins findet die Bildung von Magnesiumthiocarbonat, nur langsamer statt. *Natriumthiocarbonat* Na_2CS_3 kann am einfachsten durch Zersetzung des Wassers durch Natriumamalgam bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff erhalten werden, wobei gleichfalls Kohlenoxyd und Wasserstoff entwickelt wird.

Ilosvay (2) macht Angaben über Eigenschaften des *Kohlenoxysulfids*. Zur Reinigung von Schwefelkohlenstoff läfst man das Gas am besten eine lange Schicht von calcinirter Holzkohle passiren. Der mittlere Ausdehnungscoëfficient ist :

bei constantem Volum	bei constantem Druck
0,0037317	0,0037908.

Es verflüssigt sich leicht :

bei	0°	unter	einem	Druck	von	12,5 Atm.
„	3,8	„	„	„	„	15,0 „
„	10,0	„	„	„	„	17,5 „
„	17,0	„	„	„	„	21,5 „
„	41,2	„	„	„	„	45,0 „
„	74,6	„	„	„	„	74,0 „
„	85,0	„	„	„	„	80,0 „

Sein kritischer Punkt liegt bei 105°. Das flüssige Kohlenoxysulfid ist farblos, sehr beweglich. Rasch verdunstet verwandelt es sich in eine schneeartige Masse. Es löst Schwefel, mischt sich mit Alkohol und Aether, aber weder mit Wasser noch mit Glycerin.

(1) Chem. News **45**, 125. — (2) Bull. soc. chim. [2] **37**, 294.

C. Hell und Fr. Urech (1) erhielten beim Zusammenstehen eines Gemisches *Schwefelkohlenstoff und Brom* am besten im Verhältnifs CS_2 : 2 Br_2 und darauf folgender Destillation auf schwach siedendem Wasserbade einen braunrothen öligen Rückstand, der für sich nicht erstarrt, beim Zusammenbringen mit Wasser aber oder in Berührung mit feuchter Luft in eine feste Krystallmasse übergeht. Noch rascher erfolgt die Abscheidung der Krystalle, wenn man die ätherische Lösung des Rückstandes mit etwas Alkohol versetzt. Die neue Verbindung *Carbotrithiohexabromid* $C_2S_3Br_6$ (wahrscheinlich *Perbrommethyltrisulfid* $(CBr_3)_2S_3$) bildet nach dem Umkrystallisiren aus Aether kleine flache wasserhelle, stark glänzende prismatische Krystalle, oder bei langsamer Abscheidung grofse anscheinend rhombische Tafeln mit wahrnehmbaren Pyramiden- oder Domenflächen, schmilzt bei 125° unter Rothfärbung und erstarrt wieder beim Erkalten krystallinisch; bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter Entwicklung braunrother Dämpfe und Hinterlassung eines violettschwarzen Rückstandes. Es ist fast geruch- und geschmacklos, beim schwachen Erwärmen tritt jedoch sofort ein eigenthümlicher Geruch auf. In Wasser ist es unlöslich, in kaltem Aether, Alkohol und Eisessig schwer, etwas leichter löslich beim Siedepunkt dieser Lösungsmittel :

100 Thle. siedenden Aethers lösen 4,9 bis 5 Thle.
„ „ Aether von 0° „ 2,3 „ 2,4 „

Etwas reichlicher löst es sich in Benzol, Petroleumäther, Chloroform und besonders leicht in Schwefelkohlenstoff. Verdünnte Alkalien sind ohne Einwirkung, concentrirte Natronlauge zersetzt es, entsprechend der Gleichung : $C_2S_3Br_6 + 12 NaOH = 2 Na_2CO_3 + Na_2S_3 + 6 NaBr + 6 H_2O$. Aehnlich ist die Wirkung des Baryts und Bleioxyds. Mit überschüssigem Brom und Wasser wird es weiter oxydirt. — In einer späteren Mittheilung machen Dieselben (2) noch weitere Angaben über die günstigsten Versuchsbedingungen zur Darstellung dieses Körpers. Aus denselben geht zunächst hervor, dafs die Ein-

(1) Ber. 1882, 273. — (2) Ber. 1882, 987.

wirkung des *Broms auf Schwefelkohlenstoff* keine momentane ist, sondern eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt; daſs eine Erhöhung der Temperatur die Reaction nicht begünstigt; daſs von verschiedenen Mischungsverhältnissen dasjenige von $CS_2 : 2 Br_2$ innerhalb der kürzesten Zeit die Reactionsgrenze erreicht; dieſs ist geschehen, wenn 20 Proc. der Mischung oder 25 Proc. des vorhandenen Broms in das ölige Additionsproduct übergeführt sind. Derselbe Procentsatz, auf die Mischung bezogen, wird nach gleicher Zeitdauer auch beim Verhältniſs $CS_2 : 4 Br_2$ erhalten; soll er jedoch in Bezug auf das angewandte Brom erreicht werden, so ist noch längeres Stehen der Mischung erforderlich. Bei bromärmeren Gemischen wird die Grenze der Reaction erst nach beträchtlich längerer Zeit erreicht. Läſst man ganz reines Brom und Schwefelkohlenstoff mit Wasser einige Zeit zusammen stehen, so ist eine reichliche Bildung von Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure nachzuweisen. Das Verhältniſs schwankt zwischen 7 bis 9 HBr : $1 H_2SO_4$; eine genaue Feststellung ist nicht möglich, weil beim Oeffnen der Röhren von der entweichenden Kohlensäure stets Bromwasserstoff fortgerissen wurde. Ist das Wasser mit Schwefelsäure und Bromwasserstoff gesättigt, so hört die Einwirkung auf; ersetzt man jedoch die gesättigte Lösung durch reines Wasser, oder verdünnt man dieselbe mit Wasser, so geht die Reaction weiter, bis schlieſslich aller Schwefelkohlenstoff verschwunden ist. Auſser durch Wasser wird auch noch durch die einbasischen Fettsäuren, sowie durch Milchsäure, Weinsäure u. s. w. in dem Gemenge von Brom und Schwefelkohlenstoff Schwefelsäure und Bromwasserstoff gebildet; durch Benzol, Alkohol, Aether, Glycerin, Mannit, Phenol, Aceton wird jedoch keine Schwefelsäure gebildet. Bezüglich der Erklärung dieses verschiedenen Verhaltens wird auf die Abhandlung verwiesen.

D. Hooper (1) hat die Löslichkeit der Borsäure in Glycerin bestimmt :

(1) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 258.

100 Thle. Glycerin vom spec. Gewicht 1,260 bei 15,5° lösen :

bei 0°	20 Thle. Borsäure.	bei 60°	50 Thle. Borsäure.
„ 10°	24 „ „	„ 70°	56 „ „
„ 20°	28 „ „	„ 80°	61 „ „
„ 30°	33 „ „	„ 90°	67 „ „
„ 40°	38 „ „	„ 100°	72 „ „
„ 50°	44 „ „		

A. Colson (1) hat die von Ihm und Schützenberger (2) angestellten Untersuchungen über *Verbindungen des Siliciums* fortgesetzt. Erhitzt man Silicium in einer Porzellanröhre bis zur hellsten Weifsgluth und läfst dann einen Strom von Aethylengas oder mit Benzin geschwängertes Wasserstoffgas hindurchtreten, so erhält man im Verlauf von 3 Stunden im Schiffchen ein *Siliciumcarburet* SiC_2 gemengt mit Kohle, und in der Nachbarschaft des Schiffchens einen weifslichen Körper von der Zusammensetzung $SiCO_3$. Der Sauerstoff stammt ohne Zweifel aus der Kieselsäure der Röhre oder des Schiffchens. Wie alle Carbosiliciumverbindungen wird dieser Körper weder von Säuren, noch von Chlor, noch von Sauerstoff bei dunkler Rothgluth angegriffen. Er wird nur von schmelzendem Kali oder von einer Mischung von chromsaurem Blei und Bleioxyd zersetzt. Erhitzt man weniger lang, so wird eine Verbindung $SiCO_2$ erhalten. Erhitzt man Silicium in einem langsamen Strom von Kohlensäure, so gewinnt man die Verbindung Si_2C_2O. Die Thatsache, dafs man in der reducirenden Atmosphäre einen sauerstoffreicheren Körper erhält, erklärt sich dadurch, dafs die Oxyde des Carbosiliciums überhaupt nicht durch Oxydation entstehen können, sondern dafs dieselben aus SiO_2 und CO_2 unter Abspaltung von Sauerstoff entstanden sind, ähnlich der Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus gesättigten durch Abspaltung von Wasserstoff. Wie z. B. $C_6H_6 + CH_4 - H_2 = C_7H_8$ so giebt auch $2\,SiO_2 + 2\,CO_2 - O_2 = 2\,SiCO_3$; $SiCO_3 + SiCO_3 - O_2 = 2\,SiCO_2$; $SiCO_2 + SiCO_2 - O_2 = 2\,SiCO$; $SiCO_2 + SiCO - O_2 = Si_2C_2O$. — Er hat ferner Ver-

(1) Bull. soc. chim. [2] **38**, 56; Compt. rend. **94**, 1316, 1526. — (2) JB. f. 1880, 202.

bindungen, welche nicht dieselbe Anzahl von Kohlenstoff- und Siliciumatomen enthalten darzustellen versucht. Eine *Verbindung* $Si_2C_3O_2$ erhält man, wenn man gepulvertes Silicium in einem Kohlentiegel, der von einem anderen titanhaltigen (Kohle und Rutil) umgeben ist, im Schmiedefeuer zur stärksten Weifsgluth erhitzt. Eine *eisenhaltige Verbindung* Si_2CFe_3 bildet sich beim Erhitzen eines starken Eisendrahts in einem Gemenge von Kohle und Silicium. Wird Silicium in einer Porzellanröhre zur Weifsgluth erhitzt und Schwefelkohlenstoffdampf darüber geleitet, so bilden sich aufser einem nicht flüchtigen, im Schiffchen zurückbleibenden Körper noch zwei Substanzen, 1) eine wie Quecksilberoxyd aussehende gelbe leichte, bei hoher Temperatur flüchtige und sich leicht von den Wänden der Röhre ablösende, 2) eine gelbliche, durch Siliciumtheilchen verunreinigte, an der Röhre fest anhaftende und wahrscheinlich aus der Kieselsäure des Porzellans stammende Substanz. Die beiden Körper sind meistens gemengt. Sie werden von Wasser unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Sehr verdünnte kalte alkalische Flüssigkeiten lösen sie leicht. Der erstere Körper entwickelt dabei Wasserstoff, er besteht aus einer *Schwefelverbindung des Siliciums* SiS. Der zweite, ein *Oxysulfid des Siliciums* SiSO entwickelt dagegen beim Lösen kein Gas. Der Rückstand im Schiffchen endlich hinterläfst, nachdem ihm durch Behandeln mit siedender Kalilauge und Fluorwasserstoffsäure der Ueberschufs des Siliciums und Schwefelsiliciums entzogen wurde, ein grünliches Pulver, welches mit siedender Fluorwasserstoffsäure Schwefelwasserstoff entwickelt und die Zusammensetzung Si_4C_4S besitzt. In einem Strom von Sauerstoff erhitzt, entwickelt es schwierig schweflige Säure und geht ohne Gewichtsveränderung in die Verbindung $Si_4C_4O_2$ über, welche auch beim Erhitzen des Siliciums im Kohlensäurestrom entsteht. — Vergleicht man die Verbindungen des Schwefels und Sauerstoffs mit Silicium, so bemerkt man, dafs stets zwei Atome Sauerstoff an die Stelle von einem Atom *Schwefel* treten. Man hat SiO_2 und $Si_4C_4O_2$, dagegen SiS und Si_4C_4S. Der Schwefel scheint somit

in diesen Verbindungen sich wie ein vierwerthiges Element zu verhalten.

P. Sabatier (1) theilt im Anschlufs an die obige Mittheilung von Colson noch einige Ergänzungen Seiner (2) früheren Beobachtungen über die Einwirkung des *Schwefelwasserstoffs auf Silicium* mit. Erhitzt man rothglühendes Silicium in einem Strom trockenen Schwefelwasserstoffs, so setzt sich in dem kälteren Theil der Röhre ein Ring einer braunen Substanz ab, in dessen Centrum sich schöne weifse Nadeln eines *Siliciumsulfids* SiS_2 befinden. Jenseits dieses Ringes ist die Röhre mit einem orangegelben Pulver ausgekleidet, von welchem ein Theil in Form eines Rauches aus der Röhre fortgeführt wird. Diese gelben und braunen Körper scheinen identisch mit den von Colson beobachteten zu sein. Die braune Substanz hat eine veränderliche Zusammensetzung (der Schwefelgehalt variirt zwischen 50 und 59 Proc.), entwickelt mit Wasser viel Schwefelwasserstoff und hinterläfst einen braunen Rückstand, welcher sich in Ammoniak oder Kalilauge ganz unter Entwicklung von Wasserstoff löst. Sie kann ein Gemenge von SiS_2 und einer schwefelärmeren Verbindung des Schwefels mit Silicium sein. Da sich aber aufser diesem Ring in der Röhre stets noch Siliciumkrystalle angesetzt finden, welche oft lange gestreifte Nadeln bilden, so hat es den Anschein, als ob der braune Körper ein Gemenge von Silicium mit SiS_2 sei. Diese Reaction, sowie die Fortführung des Siliciums erklärt sich wohl dadurch, dafs sich bei sehr hoher Temperatur ein flüchtiges Subsulfid bildet, das bei niederer Temperatur in SiS_2 und Si zerfällt, ähnlich wie diefs von Troost und Hautefeuille (3) für das Siliciumsesquichlorid nachgewiesen wurde. Bezüglich der gelben Substanz wurde darin stets ein Schwefelgehalt von circa 65 Proc. nachgewiesen, während die Formel SiS_2 69,5, SiS dagegen nur 53 Proc. Schwefel verlangt. Sie scheint somit aus einem Gemenge des Sulfids mit dem Subsulfid zu bestehen.

(1) Bull. soc. chim. [2] **38**, 153. — (2) JB. f. 1880, 109. — (3) JB. f. 1877, 202.

P. Schützenberger und A. Colson (1) haben zur Aufklärung der Thatsache, daſs Platin beim starken Glühen in siliciumfreiem Kohlenpulver dennoch sein Gewicht vermehrt und in eine leicht schmelzbare *Siliciumverbindung des Platins* übergeht, folgende Versuche ausgeführt. Erhitzt man ein dünnes Platinblech zur Spirale gewunden in einem kleinen Tiegel aus Retortenkohle, der mit einem Deckel aus gleichem Material verschlossen und von einem gröſseren aus feuerfestem Thon umgeben ist, während die Zwischenräume mit Kienruſs ausgefüllt sind, anderthalb Stunden zur Weiſsgluth, so findet man gewöhnlich das Blech zu einem Klumpen zusammengeschmolzen, dessen Gewicht durch Aufnahme von Silicium eine beträchtliche Vermehrung erfahren hat. Ersetzt man dagegen den Kienruſs durch eine Mischung von Kienruſs und Rutil, so bleibt das Platin vollständig unangegriffen. Die titanhaltige Schicht, welche von St. Claire Deville zur Abhaltung des Stickstoffs vorgeschlagen wurde, verhindert somit auch den Durchgang des Siliciums zum Platin. — Eine Mischung von Kohle und Eisen ist dagegen ohne Wirkung. Aus diesen Thatsachen scheint sich zu ergeben, daſs der Stickstoff eine Rolle bei dem Durchgang des Siliciums spielt, wahrscheinlich dadurch, daſs sich unter dem doppelten Einfluſs des Stickstoffs und der Kohle eine flüchtige *Stickstoff-Siliciumverbindung* bildet, welche das Silicium an das Platin überall abgiebt, wo es ihm begegnet. Den energischen Einfluſs, welchen der mit einem reducirenden Element vereinigte Stickstoff auf Silicium ausübt, zeigt der folgende Versuch. Leitet man einen Strom von *Ammoniak* durch eine weiſsglühende *Porzellan*röhre, so findet man die heiſsesten Theile der Röhre im Innern stark angegriffen, aufgebläht und mit einem schwärzlichen Anflug von Silicium und Stickstoffsilicium bedeckt. Ein Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff brachte jedoch entfernt nicht diese Wirkung hervor. Die Flüchtigkeit des freien Siliciums ist zu schwach, um die Wirkung auf das Platin aus der Entfernung zu erklären. Bringt man etwas krystallisirtes Sili-

(1) Compt. rend. **94**, 1710.

cium auf den Boden eines Tiegels aus Retortenkohle, bedeckt das Silicium mit einer Scheibe von Retortenkohle, legt darauf ein Platinblech und erhitzt den so vorbereiteten Tiegel in einem zweiten, der mit titanhaltiger Kohle umgeben ist, so bleibt das Platin fast unverändert. Wendet man jedoch gepulverte Kieselsäure an, so ist das Platin geschmolzen und schwerer geworden. Der Einflufs, welchen die im Innern befindliche Kieselsäure ausübt, zeigt sich auch dann, wenn man bei dem letzteren Versuch das Platin durch krystallisirtes Silicium ersetzt. Wird das letztere von einer titanhaltigen Schicht umgeben für sich erhitzt, so bedeckt es sich nicht mit einem weifsgrünlichen moosartigen Anflug, wie es geschieht, wenn die Titansäure in der schützenden Decke weggelassen wird. Bringt man in den Kohlentiegel 1 bis 2 g Kieselsäure, bedeckt dieselbe mit einer Scheibe aus Retortenkohle, an deren oberer Fläche man eine kleine Höhlung eingebohrt hat, giebt in diese Capelle einige Siliciumkrystalle und erhitzt den Tiegel in der angedeuteten Weise von der titanhaltigen Kohlenschichte umgeben, so erscheint das Silicium grofsentheils von dem grünlichen *Oxycarburet* umgeben, während gleichzeitig in höchst merkwürdigerweise eine sehr lockere cylindrische Säule des Oxycarburets den Mittelpunkt der Capelle mit dem Mittelpunkt der unteren Wand des Deckels des Kohlentiegels vereinigt.

Metalle.

E. Demarçay (1) hat constatirt, dafs viele Metalle schon bei verhältnifsmäfsig niederen Temperaturen im Vacuum flüchtig sind. *Cadmium* beginnt schon bei 160°, *Zink* bei 184°, *Antimon* und *Wismuth* bei 292°, *Blei* und *Zinn* bei 360° sich in erheblicher Menge zu verflüchtigen.

(1) Compt. rend. 95, 183.

S. Kalischer (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *Molekularstructur* des Zinks auch auf andere Metalle ausgedehnt. Das *Cadmium* unterscheidet sich derart vom Zink, daſs es durch Walzen seine krystallinische Structur nicht vollständig verliert. Dieselbe läſst sich durch Aetzen mit Kupfervitriollösung und mit Schwefelsäure, welche mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt ist, leicht sichtbar machen. Durch Erwärmen auf 200 bis 250° tritt sie noch deutlicher und schöner hervor. Damit in Zusammenhang steht auch die Thatsache, daſs das Cadmium wie das Zinn und Zink „schreit". Beim *Zinn* läſst sich im gewalzten Zustande gleichfalls die krystallinische Structur durch Aetzen sichtbar machen. Wird dasselbe auf etwa 200° erwärmt, so unterscheidet sich die Krystallisation erheblich von derjenigen des vorher nicht erwärmten Zinns. Am *Eisen-* und *Kupferblech* läſst sich die krystallinische Structur nachweisen, wenn man sie zu positiven Elektroden eines galvanischen Stroms in geeigneten Salzlösungen macht. Beim Eisen wendet man am geeignetsten Kaliumsulfat und Eisenvitriol, beim Kupferblech Kupfernitrat an. Das dünnste Eisenblech, welches noch krystallinische Structur besaſs, hatte eine Dicke von 0,63 mm, das dünnste Kupferblech eine solche von 0,3 mm. Stahlblech, sowie ein Kupferblech von 0,08 mm Dicke zeigt dagegen keine Spur einer solchen. Wird jedoch das letztere bis zum beginnenden Glühen erhitzt, so nimmt es wieder den krystallinischen Zustand an. Wie Kupfer, so zeigen auch viele seiner Legirungen mit Zink und Zinn im gewalzten Zustand krystallinische Structur. Gewalztes *Blei* ist krystallinisch, gewalztes *Silber* nicht, wird es aber, wenn es bis zur Rothgluth erhitzt wird. Auch gewalztes *Gold*, an und für sich nicht krystallinisch, wird es, wenn es bis zur Rothgluth erhitzt wird. *Platin* zeigt, wie schon Phipson (3) und Noble (4) beobachteten, eine vollkommen krystallinische, aus octaëdrischen und tetraëdrischen Schüppchen bestehende Oberfläche. *Neusilberblech* besitzt ebenfalls krystallini-

(1) Ber. 1882, 702 bis 712. — (2) JB. f. 1881, 257. — (3) JB. f. 1862, 229. — (4) Ebendas.

sche Structur. Als unkrystallinisch erwiesen sich *Nickel, Aluminium* und *Magnesium.* — Er hat ferner noch durch directe Versuche nachgewiesen, dafs die zuerst genannten Metalle auch im gegossenen Zustand krystallinisch sind, während Aluminium in Barrenform und Nickel in Würfelform eine krystallinische Structur durch Aetzen nicht erkennen lassen. Von grofser Bedeutung erscheint diese Veränderung der Molekularstructur durch Erwärmen für Drähte, da bekanntlich das elektrische Leitungsvermögen durch Erwärmen und Glühen geändert wird, was jedenfalls im Zusammenhang mit der Aenderung der Molekularstructur steht. Als Gesammtresultat Seiner Untersuchungen glaubt Er aussprechen zu dürfen, dafs der krystallinische der natürliche Zustand der meisten *Metalle* ist, der ihnen durch mechanische Einwirkung den einen leicht, den andern schwer, einigen vielleicht gar nicht genommen werden kann und in den viele von ihnen unter dem Einflufs der Wärme wieder übergeführt werden können. Aus der unter diesem Einflufs erfolgenden Annahme der krystallinischen Structur der Drähte einiger Metalle erklärt sich zum Theil die gröfsere elektrische Leitungsfähigkeit, die sie durch Erwärmen oder Glühen erlangen.

Nach Beketoff (1) wirkt *Kalium* nicht auf *Kalihydrat* ein. Zur Darstellung von *Kaliummonoxyd* mufs man Kaliumperoxyd K_2O_4 mit einer Mischung von Kalium und Silber in einem silbernen Tiegel erhitzen. Erhitzt man Kaliumperoxyd in diesem allein, so oxydirt sich das Silber und man erhält einen schwarzen Körper, wahrscheinlich KAgO, der sehr beständig ist und selbst durch eine andauernde Hitze nicht zersetzt wird. Wenn man diese Verbindung in Wasser löst, so setzt sich ein schwarzer Niederschlag ab, welcher sich in Schwefelsäure ohne Gasentwicklung zu Sulfat löst. Das auf obige Weise dargestellte Kaliumoxyd besteht eigentlich aus eincm Gemenge von Kaliumoxyd und Silber. Es löst sich rasch und unter starker Wärmeentwicklung in Wasser; durch Wasserstoff wird es leichter reducirt als Natriumoxyd. — Er hat ferner die bei der

(1) Bull. soc. chim. [2] **27**, 491.

Hydratbildung auftretende *Wärmeentbindung* calorimetrisch bestimmt.

A. Fock (1) hat die Krystallform des *Kaliumsulfats* bestimmt. Anscheinend hexagonale Tafeln, beobachtete Formen 0P, ∞P̄∞, ∞P, P̄∞, $^1/_2$P, sehr selten und untergeordnet auch $^1/_2$P̆∞. Axenverhältnifs a : b : c = 0,5733 : 1 : 0,7442.

E. Filhol und Senderens (2) haben noch weitere gegen Lackmus neutral reagirende Phosphate und Arseniate (3) dargestellt. Neutralisirt man reine Phosphorsäurelösung mit Natronhydrat möglichst genau und dampft die Lösung bei gelinder Wärme ein, so erhält man einen Syrup, welcher auch beim Erkalten nicht krystallisirt. Im Vacuum über Schwefelsäure erhält man jedoch schöne, schief rhombische Prismen eines *Trinatriumdiphosphats*, $(PO_4)_2Na_3H_3 . 1^1/_2 H_2O$. Bei 110° verliert es sein Krystallwasser ohne zu schmelzen, bei 200° geht auch das Constitutionswasser fort und es hinterbleibt eine vollkommen durchsichtige glasige Masse. Concentrirt man die obige Lösung in einem Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur, so lassen sich Krystalle eines Salzes mit $15 H_2O$ erhalten. Das letztere schmilzt gegen 55° in seinem Krystallwasser und verliert das letzte Mol. Wasser wie das erstere bei 200°. Der geringste Ueberschufs von Säure oder Basis genügt, um das gewöhnliche Dinatriumphosphat herauskrystallisiren zu lassen. Ein *Trikaliumdiphosphat* darzustellen, wollte Ihnen nicht gelingen, es wurden immer Krystalle des Monokaliumphosphats erhalten; eben so wenig konnte das entsprechende Ammoniumphosphat erhalten werden. Dagegen konnten Sie leicht die neutralen Natrium-Kalium- und Natrium-Ammoniumphosphate erhalten. Das *Kaliumnatriumphosphat*, $(PO_4)_4K_3Na_3H_6 . 22 H_2O$, krystallisirt in schönen nadelförmigen Prismen. Das entsprechende *Kaliumammoniumphosphat*, $(PO_4)_4(NH_4)_3Na_3H_6$, enthält nur 3 Mol. H_2O. Es ist sehr unbeständig und zersetzt sich leicht in Berührung mit Wasser in monobasisches und tribasisches Salz. Ein analog zusammen-

(1) Zeitschr. Kryst. **7**, 62. — (2) Compt. rend. **94**, 649; **95**, 343. — (3) JB. f. 1881, 193.

gesetztes *Trinatriumdiarseniat*, $(AsO_4)_2Na_3H_3 . 3 H_2O$, krystallisirt in verschiedenen Formen des schief rhombischen Systems. Am häufigsten ist die eines Prismas mit einseitig ausgebildetem Octaëder. Beim Erhitzen verliert es sein Krystallwasser ohne zu schmelzen. Erst bei höherer Temperatur schmilzt es und erstarrt zu einer glasigen Masse, welche nach einiger Zeit ihre Durchsichtigkeit verliert und milchig wird. Dabei findet, wenn das Schmelzen längere Zeit andauert, eine allmähliche Zersetzung statt. Die Darstellung des Trikalium- und Triammoniumarseniats gelang eben so wenig wie bei den Phosphaten, dagegen konnten das Natrium-, Kalium- und Natriumammoniumarseniat erhalten werden. Das *Natriumkaliumarseniat*, $(AsO_4)_4Na_3K_3H_6 . 9 H_2O$, krystallisirt in kleinen monoklinen Octaëdern. Das *Natriumammoniumarseniat*, $(AsO_4)_4Na_3(NH_4)_3H_6 . 6 H_2O$, ebenso. Es unterscheidet sich von dem nur $3 H_2O$ enthaltenden Phosphat durch seine gröfsere Beständigkeit, wie denn durchgängig die Beobachtung gemacht werden kann, dafs die Stabilität der Verbindung zunimmt mit der Zahl der aufgenommenen Krystallwassermoleküle.

K. Kraut (1) hat zur Entscheidung der Frage, ob in dem *Chlorkalk* eine Verbindung ClCaOCl anzunehmen und ob die Existenz einer solchen Verbindung durch ein zweiwerthiges Metall bedingt sei, Lithionhydrat der Einwirkung des Chlors unterworfen. Er hat constatirt, dafs sich Lithionhydrat gegen Chlor ganz ähnlich verhält wie Kalkhydrat, dafs es in völlig trockenem Zustande bei 0° von Chlor nicht angegriffen wird, dafs es bei Gegenwart von etwas Wasser das Chlor zu einer bleichenden Verbindung *Chlorlithion* absorbirt, ohne die zur vollständigen Umwandlung des Oxyhydrats in neutrale Salze erforderliche Menge Chlor aufzunehmen, dafs endlich die bleichende Verbindung durch Kohlensäure unter Entwicklung von Chlor wie der Chlorkalk zersetzt wird. Aber während beim Kalkhydrat die Aufnahme von Chlor auf hört oder doch sehr verzögert wird, wenn auf 3 Mol. Kalkhydrat 4 Atome Chlor absorbirt sind, tritt

(1) Ann. Chem. 214, 354.

dieser Punkt schon bei 2 Atomen Chlor auf 4 Mol. Lithionhydrat ein. Da Lithium ein einwerthiges Metall ist, so kann dasselbe nicht gleichzeitig Chlor und unterchlorige Säure binden, eine dem Chlorkalk analoge Formel ist daher auf das Chlorlithion nicht anwendbar, die Gegenwart von fertig gebildetem Chlorlithium ist daher in ihm nicht zu bestreiten. Mit unterchlorigsauren Salzen gemischte Chlormetalle sind also durch Kohlensäure zersetzbar, was sich verstehen läfst, wenn man annimmt, die Kohlensäure mache zuerst aus dem unterchlorigs. Salz die unterchlorige Säure frei und diese zersetze bei Gegenwart von Kohlensäure das Chlormetall. Es gelang Ihm in der That, diese Annahme durch directe Versuche zu beweisen.

G. Wyrouboff (1) hat einige wasserfreie *Lithiumdoppelsulfate* krystallographisch untersucht und einfache Beziehungen zwischen denselben aufgefunden. Das *Lithiumkaliumsulfat*, $LiKSO_4$, ist hexagonal und zeigt immer die einfache Combination einer Pyramide, eines Prismas und einer sehr entwickelten Grundfläche. Die Krystalle sind optisch einaxig, negativ und sehr schwach doppelbrechend. Die Winkel der Pyramide mit der Grundfläche sind 117°12′ und 135°51′. Das *Lithiumammoniumsulfat*, $Li(NH_4)SO_4$, ist zwar äufserlich absolut ähnlich dem vorhergehenden, ist aber optisch zweiaxig und gehört unzweifelhaft dem rhombischen System an. Das *Lithiumrubidiumsulfat*, $LiRbSO_4$, gleicht gleichfalls dem Kaliumsalz und besitzt die gleichen optischen Eigenschaften. Wenn man jedoch die Verbindung auf 120° erwärmt, so dislocirt sich das schwarze Kreuz auf sehr bemerkenswerthe Weise, der Krystall zeigt zwei Axen wie das Ammoniumsalz. Der Unterschied zwischen der hexagonalen und rhombischen Symmetrie ist daher nicht so absolut, wie man gewöhnlich annimmt. Das *Lithiumnatriumsulfat*, $LiNaSO_4$, zeigt zunächst keine Aehnlichkeit mit den vorhergehenden Salzen. Es ist zwar hexagonal, besitzt aber andere Flächen und die Pyramiden bilden Winkel von 147° und 143°9′. Diese Formen lassen sich jedoch auf die gleiche Grundform

(1) Bull. soc. minéral. de France. 1882. Heft 2.

zurückführen. Der *Isomorphismus* der vier Verbindungen ist daher nicht zweifelhaft. Das *Ammoniumdoppelsalz* kann noch in einer zweiten Form erhalten werden, wenn die Krystallisation bei Temperaturen unterhalb 24° erfolgt. Es krystallisirt dann durchaus rhombisch, sowohl vom geometrischen als auch optischen Gesichtspunkt aus. Bei näherer Betrachtung ergeben sich jedoch frappante Analogien, besonders in Bezug auf Winkelähnlichkeiten. Es ergiebt sich aus diesen Beobachtungen, dafs die Symmetrie eine sehr secundäre Rolle spielt, da zu identischen Winkeln bald hexagonale, bald rhombische Formen gehören. Eine Unterscheidung des Isomorphismus in chemischen, geometrischen und optischen Sinne, wie Er es schon früher, jedoch ohne Erfolg vorgeschlagen hatte, dürfte daher von besonderem Nutzen sein.

C. Rammelsberg (1) theilt Seine Untersuchungen über die *Phosphate des Lithiums* und *Thalliums* mit. *Trilithiumphosphat*, Li_3PO_4. Zur Fällung darf man statt des Ammoniaks Natron nicht anwenden, weil der Niederschlag sonst natriumhaltig wird. Es scheidet sich selbst aus Lösungen, welche freie Essigsäure enthalten, krystallinisch ab. Zahlreiche Analysen ergaben 3,72 Proc. Wasser, so dafs ein Hydrat $(Li_3PO_4)_4 . H_2O$ zu existiren scheint. *Monolithiumphosphat*, H_2LiPO_4, bildet leicht lösliche kleine, selten deutliche Krystalle. *Saures Lithiumphosphat*, $H_5LiP_2O_8$, schiefst aus syrupdicken Lösungen des vorigen in überschüssiger Phosphorsäure in gröfseren, jedoch undeutlichen und zerfliefslichen Krystallen an, welche noch 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Die Darstellung eines Dilithiumphosphats mifslang, dagegen konnte Er ein Doppelsalz des *Di- und Trilithiumphosphats*, $Li_3PO_4 . 2\,HLi_2PO_4$, entweder mit 1 oder 2 Mol. H_2O verbunden erhalten. Aus einer Lösung von kohlens. Lithium in überschüssiger Essigsäure und Zusatz von so viel Phosphorsäure, dafs 2 Li : P vorhanden sind, scheiden sich beim Erwärmen zuerst Li_3PO_4, später krystallinische Krusten des Doppelsalzes ab. *Trithalliumphosphat*, Tl_3PO_4, fällt beim

(1) Berl. Acad. Ber. 1882, 283; Ann. Phys. [2] **16**, 694.

Vermischen einer Thalliumlösung mit gewöhnlichem phosphors. Natron und wenig Ammoniak in Form feiner seideglänzender Nadeln nieder, während ein Thalliumammoniumphosphat in Lösung bleibt. Auch wenn Thalliumcarbonat mit Phosphorsäure in der Wärme gesättigt wird, scheidet sich beim Erkalten viel von dem Salze ab. Es schmilzt in der Hitze und erstarrt zu einer krystallinischen weifsen Masse. *Monothalliumphosphat*, H_2TlPO_4, scheidet sich aus der Lösung des vorigen in Phosphorsäure in kleinen, äufserst dünnen platten Prismen ab, welche oberhalb 200° Wasser verlieren und zu einem Glas von löslichem Metaphosphat schmelzen. Das *Dithalliumphosphat* von Lamy (1) existirt nach Seinen Beobachtungen nicht, sondern das von diesem Chemiker beschriebene „Phosphate neutre anhydre" ist identisch mit Trithalliumphosphat und das „Phosphate neutre hydraté", $Tl_2HPO_4 . H_2O$, identisch mit einem *Doppelsalz aus Mono- und Dithalliumphosphat*, $HTl_2PO_4 . 2 H_2TlPO_4$, welches sich nach Abscheidung des Trithalliumphosphats in kleinen durchsichtigen prismatischen Krystallen abscheidet, welche, wie die krystallographischen Messungen ergaben, durchaus identisch mit dem Lamy'schen Dithalliumphosphat sind, von welchem gleichfalls Messungen von Descloizeaux vorliegen. Isomorphe Mischungen von *Thallium- und Ammoniumphosphat* werden erhalten, wenn man Monothalliumphosphat durch Ammoniak fällt und den Niederschlag von Tl_3PO_4 abfiltrirt. Das Filtrat liefert viergliedrige Krystalle, welche der Formel $H_2TlPO_4 . 10 (H_2NH_4PO_4)$ entsprechen. Den früher von Ihm (2) erhaltenen Krystallen legt Er jetzt als wahrscheinlicher die Formel $H_2TlPO_4 . 2 H_2NH_4PO_4$ bei. Auch Mischungen des Thallium- und Ammoniumphosphats, welche das für sich nicht darstellbare Dithalliumphosphat HTl_2PO_4 neben dem entsprechenden Ammoniumsalz enthalten, lassen sich unter gewissen Bedingungen erhalten; so namentlich, wenn man Trithalliumphosphat in so viel Phosphorsäure löst, dafs ein Ueberschufs von Ammoniak keine Fällung hervorbringt und dann die Lösung zur Krystallisation verdampft.

(1) JB. f. 1865, 245; f. 1868, 252. — (2) JB. f. 1870, 356.

Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich eine unverkennbare Aehnlichkeit des Lithiums und Thalliums hinsichtlich ihrer Phosphate.

Derselbe (1) hat ferner bei der Darstellung gröfserer Mengen des tetragonalen Doppelsalzes von *Kalium- und Thalliumchlorid*, $(3KCl.TlCl_3).2H_2O$, farblose, durchsichtige, sehr grofse Krystalle von der Zusammensetzung $(2KCl.TlCl_3).3H_2O$ erhalten. Vielfach verwachsene tafelartige Formen, welche dem monoklinen System angehören, a : b : c = 0,705 : 1 : 0,9576.

C. Setterberg (2) hat aus den bei der Lithiumdarstellung aus *Lepidolith* als Nebenproduct erhaltenen Alaunen die *Rubidium- und Cäsiumverbindungen* nach einem Verfahren abgeschieden, welches sich auf die von Ihm beobachtete Thatsache gründet, dafs die am wenigsten löslichen Alaune in der gesättigten Lösung des leichter löslichen Alauns unlöslich sind. Mehrere Centner des rohen Alauns werden in so viel Wasser gelöst, dafs die Lösung ein spec. Gewicht von 1,152 besitzt. Nachdem man die Lösung hat absitzen lassen wird sie in ein zweites Gefäfs gegossen, in welchem man sie bei einer Temperatur von 45° krystallisiren läfst, Cäsium- und Rubidiumalaun krystallisiren ganz heraus, mit überschüssigem Kaliumalaun vermengt. Durch Wiederholung dieser Operation unter Anwendung geringerer Wassermengen und immer niedriger gewählter Temperaturen bei der Krystallisation erhält man schliefslich eine concentrirte Kalialaunlösung, welche nur noch Spuren von Cäsium- und Rubidiumalaun enthält. Die letzte Krystallisation ist dann ganz kaliumfrei, während die rubidiumhaltende Mutterlauge für eine neue Behandlung von rohem Alaun zurückgestellt wird. Der *Cäsiumalaun* wird auf die gleiche Weise vom Rubidiumalaun getrennt. Der *Rubidiumalaun* ist löslicher als der Cäsiumalaun und zwar ist die Differenz gröfser bei 80° als bei 0°. Er hat ferner krystallographische Messungen der beiden Alaune ausgeführt. Um aus denselben andere Salze des Rubidiums und

(1) Ann. phys. [2] **16**, 709. — (2) Ann. Chem. **211**, 100 bis 116; Chem. News **46**, 249; Monit. scientif. [3] **12**, 207.

Cäsiums darzustellen, werden die Alaune mit so viel Barythydrat in der Siedhitze versetzt, daſs alles Aluminiumsulfat gefällt wird. Aus den im Filtrat enthaltenen Sulfaten lassen sich dann leicht durch doppelte Umsetzung andere Salze erhalten. Die Darstellung der Metalle geschah durch Glühen von Rubidium- bezw. Cäsiumditartrat mit kohlens. Kalk und Zucker in einem geeigneten Ofen und unter Anwendung einer bei der Kaliumdarstellung gebräuchlichen Vorlage. *Rubidium* konnte auf diese Weise erhalten werden, dagegen miſslang die Darstellung des *Cäsiums*. Das letztere lieſs sich dagegen durch Elektrolyse von Cyancäsium oder besser einer Mischung von 4 Mol. Cyancäsium mit 1 Mol. Cyanbaryum erhalten. Das *Cyancäsium* erhält man am besten durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Cäsiumhydrat mit Blausäure. Das reducirte *Rubidium* ist durch eine kleine Menge einer schwarzen Masse verunreinigt, von welcher es nur unter Verlust befreit werden kann; es wird besser in mit Wasserstoff gefüllten zugeschmolzenen Röhren, als unter Petroleum aufbewahrt. Das *Cäsium* ist ein silberweiſses dehnbares Metall, bei gewöhnlicher Temperatur sehr weich; Schmelzpunkt 26 bis 27°, spec. Gewicht 1,88 (bei 15°); auf Wasser geworfen schwimmt es und verbrennt dabei unter Feuererscheinung. Auch an der Luft entzündet es sich sehr rasch, wenn es nicht durch Petroleum geschützt ist.

Nach A. Weber (1) wird das *krystallisirte Chlorcalcium*, $CaCl_2 . 6H_2O$, welches nach Mitscherlich gegen 200° 4 Mol. Wasser abgeben soll, bei dieser Temperatur so gut wie vollständig in wasserfreies Salz übergeführt. Das letztere bildet eine poröse und bekanntlich als Trocknungsmittel vorzüglich geeignete Masse.

C. T. Kingzett (2) theilt mit, daſs die von Ihm schon früher (3) erhaltenen Krystalle von *unterchlorigs. Calcium* nun auch von R. Frost erhalten wurden.

(1) Ber. 1882, 2316. — (2) Chem. News **46**, 120; eine darauf bezügliche Bemerkung von G. Lunge ebendaselbst **46**, 148. — (3) JB. f. 1875, 194.

G. Lunge und R. Schoch (1) haben zur Ergänzung der spärlichen Angaben (2) über unterjodigsaure Salze das *unterjodigsaure Calcium* genauer untersucht. Bringt man Jod mit Kalkhydrat und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, so bildet sich neben Jodcalcium und jodsaurem Kalk eine ganz beträchtliche Menge einer farblosen, schwach riechenden bleichenden Verbindung, welche als *Jodkalk* $CaOJ_2$ oder $Ca(OJ)_2 + CaJ_2$ angesehen werden mufs. Dieselbe ist lange nicht so unbeständig wie man früher annahm; sie verändert sich bei Lichtabschlufs nur langsam, schneller allerdings im Sonnenlicht und beim Erhitzen, wird aber selbst durch vielstündiges Kochen erst zur Hälfte zerstört. Bezüglich der quantitativen Methode zur Bestimmung der unterjodigen Säure neben Jodsäure und Jodmetall, wozu nur die bleichende Kraft benutzt werden konnte, mufs auf die Abhandlung verwiesen werden.

K. Haushofer (3) hat das *saure Calciumphosphat*, $[H_2PO_4]_2Ca . H_2O$, krystallographisch untersucht. Krystallsystem asymmetrisch : a : b : c = 0,4753 : 1 : 0,5448; $\alpha = 98^0 40'$; $\beta = 118^0 21'$; $\gamma = 83^0 16'$. Schöne 2 cm lange und 1 cm breite Krystalle, welche als rhomboïdal oder sechsseitig begrenzte Tafeln erscheinen, mit in Folge einer höchst charakteristischen Zwillingsbildung monosymmetrischem Habitus. Beobachtete Formen $\infty \breve{P} \infty$, $\infty \bar{P} \infty$, $0 P$, $\infty P,'$, $P,,$ $2,\breve{P} 2$, $,\breve{P}'\infty$, $\infty \breve{P},'2$, $\infty,'\breve{P} 2$.

J. Riban (4) hat nachgewiesen, dafs bei Temperaturen, welche weit unterhalb der Rothgluth liegen, das *phosphorsaure Calcium* von der vereinigten Wirkung *des Chlors und der Kohle* nicht angegriffen wird, dafs aber, wenn man zu gleicher Zeit Chlor und Kohlenoxyd auf ein Gemenge von Calciumphosphat und Kohle einwirken läfst, schon bei niederer Temperatur Phosphoroxychlorid, Chlorcalcium und Kohlensäure entsteht. Das reducirende Agens ist das Kohlenoxyd; die Kohle erleidet keine merkbare Veränderung, obgleich ihre Gegenwart unumgänglich nothwendig ist, indem sie wahrscheinlich die Gase condensirt

(1) Ber. 1882, 1883. — (2) Vgl. Schönbein, JB. f. 1861, 131, 143; f. 1862, 67. — (3) Zeitschr. Kryst. **7**, 265. — (4) Compt. rend. **95**, 1160.

und so die chemische Wirkung derselben erleichtert. Die Reaction findet in zwei deutlich abgegrenzten Phasen statt. In der ersten dienen das Chlor und Kohlenoxyd zur Umwandlung des Tricalciumphosphats in Metaphosphat und Chlorcalcium : $(PO_4)_2Ca_3 + 2\,CO + 2\,Cl_2 = (PO_3)_2Ca + 2\,CO_2 + 2\,CaCl_2$. In der zweiten wird das Metaphosphat in Phosphoroxychlorid verwandelt : $(PO_3)_2Ca + 4\,CO + 4\,Cl_2 = 2\,POCl_3 + 4\,CO_2 + CaCl_2$. Schon bei 180° beginnt die Reaction und vollzieht sich gegen 330 bis 340° rasch und vollständig. Als Gemenge von Calciumphosphat und Kohle wendet man am besten Knochenkohle an. Das erhaltene *Phosphoroxychlorid* ist nahezu ganz rein. Leitet man seinen Dampf durch eine lange, mit Holzkohlenpulver gefüllte und zur Rothgluth erhitzte Röhre, so wird es in *Phosphortrichlorid* umgewandelt. In der gleichzeitigen Einwirkung des Chlors und Kohlenoxyds bei Gegenwart von poröser Kohle besitzt man ein kräftiges Mittel, um Oxyde in Chlorverbindungen umzuwandeln, was von Ihm unter anderem auch zur Darstellung von *Aluminiumchlorid* aus Thonerde mit Erfolg angewandt worden ist.

Nach E. Rotondi (1) bestehen die beim Erhitzen einer Lösung von *Tricalciumphosphat in schwefliger Säure* sich ausscheidenden Krystalle, welche von Gerland (2) als eine Verbindung $Ca_3(PO_4)_2SO_2 . 2\,H_2O$ angesehen wurden, aus einem Gemenge von *Dicalciumphosphat* ($HCaPO_4$) *mit schwefligsaurem Kalk* ($CaSO_3$). Der Behauptung Gerland's, dafs *Trimagnesiumphosphat* ohne Zersetzung von schwefliger Säure gelöst werde, wird die Beobachtung entgegengestellt, dafs durch Eindampfen einer solchen Lösung auf dem Wasserbade ein Rückstand $2\,HMgPO_4 + MgSO_3 + 3\,H_2O$ erhalten werde. *Tribaryumphosphat* in wenig Wasser suspendirt und mit schwefliger Säure behandelt, giebt Baryumsulfit und eine Lösung von Monobaryumphosphat; ebenso verhält sich *Bleiphosphat*. Wird Trimagnesiumphosphat mit Lösungen von Ammoniak oder Ammoniaksalzen behandelt,

(1) Ber. 1882, 1441; Ausz. aus Annali di chim. **74**, 129 bis 146. — (2) JB. f. 1870, 312; f. 1871, 280.

so bildet sich Ammoniummagnesiumphosphat und Magnesiahydrat oder das entsprechende Magnesiumsalz. Dagegen wird aus Ammoniummagnesiumphosphat in Berührung mit Wasser und Magnesia allmälig Ammoniak in Freiheit gesetzt. *Dimagnesiumphosphat* zersetzt die Ammoniaksalze, selbst die mit den stärksten Säuren, und macht die Säuren frei. Das *Monomagnesiumphosphat* vermag jedoch selbst bei Anwesenheit von Magnesiasalzen nur die Hälfte des in Lösung befindlichen freien oder kohlens. Ammoniaks zu binden, während es das an andere Säuren gebundene völlig verloren gehen läfst. Das von Merle zur Bindung des Ammoniaks im Gaswasser, in urinösen oder anderen Flüssigkeiten empfohlene zweifach-saure Magnesiumphosphat wird daher besser durch das einfach-saure Magnesiumphosphat ersetzt, das man leicht durch Behandlung des zweifach-sauren Phosphats mit Magnesit erhalten kann und welchem noch calcinirter Magnesit zugesetzt werden soll, wenn es sich darum handelt, Ammoniak seinen Verbindungen mit stärkeren Säuren zu entziehen.

K. Haushofer (1) theilt krystallographische Messungen einiger *Magnesiumphosphate* und *-arseniate* mit. *Magnesiumarseniat*, $HMgAsO_4 . 7 H_2O$, monosymmetrisch, a : b : c = 0,4473 : 1 : 0,2598; $\beta = 85^0 34'$. Prismatische zugleich tafelförmige Krystalle, an welchen die Flächen $\infty P \infty$, ∞P, $\infty P 2$, P, — P, 3 P 3, $P \infty$, $3 P \infty$ beobachtet werden. An den meisten Krystallen fehlt entweder die positive oder die negative Pyramidenhälfte; sie erinnern dann an die gewöhnlichen Formen des Gypses. *Magnesiumphosphat*, $HMgPO_4 . 7 H_2O$, monosymmetrisch, isomorph mit dem vorigen, a : b : c = 0,4451 : 1 : 0,2177; $\beta = 85^0 42'$. Die Krystalle, denen des Arseniats sehr ähnlich, unterscheiden sich davon durch das Fehlen der positiven Halbpyramiden und der Klinodomen, sowie durch das sehr häufig vorkommende, am Arseniat nicht beobachtete Klinoprisma $\infty P 4$. *Magnesium-Natriumphosphat*, $NaMgPO_4 . 9 H_2O$, asymmetrisch, a : b : c = 1,2588 : 1 : 1,4380; $\alpha = 89^0 42'$; $\beta = 86^0 47'$; $\gamma = 89^0 31'$. Sehr kleine farblose Kry-

(1) Zeitschr. Kryst. 7, 257 bis 263.

stalle von dünntafeligem Bau und monosymmetrischem Habitus, mit den Flächen: $-2\breve{P}\infty$, $2\breve{P}\infty$, $\infty P,'$, $\infty ,'P$, $\breve{P}\infty$, $\frac{1}{2}\breve{P}\infty$, $4\bar{P},2$, bisweilen auch $0P$. *Magnesium-Natriumarseniat*, $NaMgAsO_4.9H_2O$, asymmetrisch, isomorph mit dem vorigen. a : b : c = 1,2401 : 1 : 1,4796; $\alpha = 87^0 22'$; $\beta = 84^0 40'$; $\gamma = 87^0 24'$. Die am Phosphat selten fehlende Tetartopyramide $4\bar{P},2$ wurde am Arseniat nicht aufgefunden. *Di-tri-Kalium-Magnesiumphosphat*, $HKPO_4$–Mg–$PO_4Mg.15H_2O$, asymmetrisch: a : b : c = 0,9418 : 1 : 0,5003; $\alpha = 90^0 7'$; $\beta = 92^0 4'$; $\gamma = 95^0 48'$. Sehr kleine farblose, nach der Verticalaxe prismatisch, nach der Axe a zugleich dünntafelig ausgebildete Krystalle von rhombischem Habitus, mit den Flächen $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$, $0P$, $\infty P,'$, $\infty\breve{P},'2$, $,\bar{P},\infty$; die Fläche $\infty\bar{P}\infty$ ist durch eine feine Verticalstreifung charakterisirt. *Magnesium-Kaliumphosphat*, $MgKPO_4.6H_2O$. Rhombisch; a : b : c = 0,5584 : 1 : 0,9001. Sehr kleine aber scharf entwickelte farblose Krystalle, welche mit denen des analog zusammengesetzten Ammoniumsalzes (Struvit) isomorph sind. Die Mehrzahl der Krystalle repräsentirt die Combination $0P$, $\infty\breve{P}2$, $\breve{P}\infty$ gewöhnlich mit starker Verkümmerung einer der Flächen $0P$, wodurch die Krystalle hemimorph erscheinen. Noch präciser tritt die Hemimorphie bei der Combination $\bar{P}\infty$, $2\breve{P}\infty$, $\breve{P}\infty$ hervor.

K. Kraut(1) widerlegte die von Beckurts(2) gemachten Angaben über die Zusammensetzung der *Magnesiumcarbonate*. Durch zahlreiche Analysen der verschiedensten Präparate stellte Er fest, daſs die *Magnesia alba* und zwar sowohl die durch Doppelzersetzung, wie die aus dem Dicarbonat dargestellte auf $5MgO$ $4CO_2$ enthält. Bei 100° verliert sie mit dem Wasser etwas Kohlensäure, ohne daſs jedoch der Rückstand eine einfache Formel zeigt. Durch anhaltendes Kochen mit wiederholt erneuertem Wasser kann der Kohlensäuregehalt auf das Verhältniſs $4MgO : 3CO_2$ herabgedrückt werden, aber er sinkt auch dann nicht bis zu dem von der Formel $7MgO.5CO_2$ geforderten herab. Die älteren Angaben, insbesondere die von Fritzsche, stellen diese Verhältnisse bereits richtig dar.

(1) Arch. Pharm. [3] **20**, 180. — (2) JB. f. 1881, 212.

J. M. van Bemmelen (1) hat die *Hydrate des Berylloxyds* besonders auch in der Hinsicht untersucht, ob dem Hydrate die Formel $BeO.H_2O$ oder $Be_2O_3.3H_2O$ zukommt. Indem Er einmal das Hydrat aus einem Salz durch Ammoniak fällte, das anderemal aus der Lösung in Kalihydrat dasselbe durch Verdünnen mit Wasser und Kochen abschied, erhielt Er ein gelatinöses und ein körniges Hydrat. Das erstere bildet ein feines Pulver, welches im feuchten Raum eine bedeutende Menge Wasser, selbst bei 100°, aufnimmt. Die Zusammensetzung dieses Berylliumhydrats ist jedoch, wie bei anderen colloïdal ausgeschiedenen Hydraten, nicht constant. Bei 50° hatte es die Zusammensetzung $BeO.1,39\,H_2O$, zwischen 150 bis 180° erreichte es die Zusammensetzung $BeO.H_2O$. Ueber 200° verhält es sich dann wie das körnige Hydrat. Das körnige Hydrat bildet ein höchst feines Pulver von der Zusammensetzung $BeO.H_2O$, die es bis 200° unverändert behält. Dann fängt eine Dissociation an, die bei 215° ein Maximum zeigt. Es bildet sich nach längerem Erhitzen das Hydrat $BeO.0,18\,H_2O$, das sich bei der angegebenen Temperatur nur wenig verändert. Beim stärkeren Erhitzen schreitet die Dissociation langsam fort und erst bei Glühhitze wird das letzte (Zehntel-)Molekül Wasser ausgetrieben. In einem feuchten Raum nimmt dieses Hydrat nur eine kleine Menge Wasser auf; es ändert sich nicht beim Erhitzen bis 200°, aber nach kurzem Erhitzen auf 215 bis 220°, nachdem es ungefähr die Zusammensetzung $BeO.0,5\,H_2O$ erhalten hat, ist es dauernd verändert. Obgleich es im feuchten Zustand noch 1 Mol. H_2O aufnimmt, hält es dieses Wasser nur schwach gebunden und verliert es wieder ganz im trockenen Raum. Nach längerem Erhitzen auf 280° erfährt es noch weitere Veränderungen und nach starker Glühhitze hat es alles Anziehungsvermögen zum Wasser verloren. Mit diesem körnigen Berylliumhydrat stimmt auch das *Magnesiumhydrat* überein, nur behält das letztere seine Zusammensetzung bis 350° bei, erst zwischen 350° und schwacher Glühhitze verliert es sein Hydratwasser. Es wird ferner unter

(1) J. pr. Chem. [2] **26**, 227.

350° nicht molekular verändert und nimmt in feuchter Luft Wasser bis zu $MgO . 2,6 H_2O$ auf. Nach dem Glühen ist das Oxyd nur so weit verändert, dafs es im feuchten Raum eine kleinere Menge Wasser aufnimmt, aber sonst 1 Mol. Wasser so fest bindet, dafs es dieses bis 350° festhält. Erst bei stärkerem Glühen tritt die analoge Erscheinung wie beim Berylloxyd ein, es nimmt im feuchten Raum nur einen Theil seines Wassers wieder auf und beim anhaltenden Glühen im Hempel'schen Ofen (1) hat es die Fähigkeit Hydratwasser aufzunehmen ganz verloren. Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich, dafs Berylliumhydrat im körnigen Zustand dem Magnesiumhydrat entspricht; dafs es im gelatinösen Zustand dagegen mehr den Sesquioxydhydraten, z. B. der Thonerde, ähnlich ist; dafs das körnige Hydrat sich wie eine wahre chemische Verbindung verhält, indem es eine nach einfachen Zahlenverhältnissen ausdrückbare Formel und eine zwischen gewissen Temperaturgrenzen constante Zusammensetzung besitzt. Das gelatinöse Hydrat zeigt dagegen diese beiden Eigenschaften nicht und stimmt in dieser Hinsicht mehr mit den gelatinösen Hydraten des Eisenoxyds, Aluminiumoxyds u. s. w. überein. Um diese verschiedenen Hydrate, welche keiner einfachen Formel entsprechen, zu erklären, kann man annehmen, dafs das gelatinöse Hydrat keine homogene Substanz, sondern ein Gemisch von Hydraten ist, welche verschiedenartig constituirt und zusammengesetzt sind und welche sich auch bei derselben Temperatur ungleich verhalten. Dafs bei der Dehydratirung durch Erhitzen keine einfachen Formeln erhalten werden, erklärt sich entweder dadurch, dafs condensirtere Verbindungen $(BeO)_2 . H_2O$, $(BeO)_3 . H_2O$ u. s. w. entstehen, oder dadurch, dafs ein Theil der Substanz molekular verändert und wasserfrei geworden ist. In welcher Weise das durch Verweilen im feuchten Raum aufgenommene Wasser gebunden ist, ist schwierig zu entscheiden.

J. W. Mallet (2) machte Angaben über die Eigenschaften des reinen *Aluminiums*. Dasselbe wurde durch Zusammen-

(1) JB. f. 1879, 1085. — (2) Chem. News **46**, 178.

schmelzen von ganz reinem Aluminiumbromid mit Natrium in einem aus reiner Thonerde und Natriumaluminat verfertigten Tiegel und wiederholtes Umschmelzen der Metallkugeln auf einer Unterlage von reiner Thonerde dargestellt. Die Farbe dieses völlig reinen Aluminiums ist erheblich weifser als die des Handelsproducts, auf der Schnittfläche nahezu rein zinnweifs; es ist auch weicher als vor der Reinigung, sein Bruch scheint ein feinkörniger zu sein; es läfst sich leicht aushämmern und erträgt mehrmaliges Biegen ohne „Geschrei". Sein spec. Gewicht ist bei 4° 2,583, sein Atomvolumen 10,45, seine spec. Wärme zwischen 0 und 100° gleich 0,2253, was einer *Atomwärme* von 6,09 entspricht. Das reine Metall scheint ferner weniger leicht schmelzbar, als das käufliche zu sein; dagegen wird es leichter an der Luft oxydirt, widersteht aber den Lösungsmitteln besser als dieses.

Sp. U. Pickering (1) hat, wie früher (2) die basischen Eisenoxydsulfate, nun auch die durch Fällung von neutralem Aluminiumsulfat mittelst Natriumcarbonats oder Ammoniak, durch Auflösen von Thonerdehydrat oder basischem Sulfat in neutralem Sulfat, durch Erhitzen von Ammoniakalaun, durch Behandlung von Aluminiumsulfat mit Zink entstehenden *basischen Aluminiumsulfate*, sowie die aus den Lösungen der basischen Aluminiumsulfate sich abscheidenden Niederschläge untersucht und nachgewiesen, dafs die von verschiedenen Autoren angenommenen basischen Sulfate nicht existiren, wenigstens nicht zu den eigentlichen chemischen Verbindungen gehören, sondern als Gemenge anzusehen sind, deren Zusammensetzung von den physikalischen Bedingungen des Versuchs abhängig ist.

J. W. Mallet (3) liefs zur Entscheidung der Frage, ob die *Alaune* nach der Formel $\overset{III}{R}\overset{I}{R}(SO_4)_2 . 12 H_2O$ oder $(\overset{III}{R}\overset{I}{R})_2 (SO_4)_4 . 24 H_2O$ zusammengesetzt seien, während 2 Jahre über Schwefelsäure *schwefels. Aluminium-Ammonium (Ammonium-*

(1) Chem. News **45**, 121, 133, 146. — (2) JB. f. 1880, 322. — (3) Am. Chem. Soc. J. 1882 (Sept.).

alaun) stehen und analysirte nach und nach die Proben. Das Salz kam in Gestalt eines feinen Krystallmehls zur Anwendung, war in einer Tiefe von 7 bis 8 mm über Platin ausgebreitet und war der Exsiccator stets in Berührung mit der atmosphärischen Luft, um Druckdifferenzen zu vermeiden. Die Temperatur des Arbeitsraumes betrug im Durchschnitt 20 bis 27°. Es wurden auf diese Weise folgende Verluste (in Mol.) nach folgenden successiven Stunden verzeichnet:

Mol. :	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Stunden :	85	$78^1/_2$	$78^1/_2$	90	96	122	155	120	182	231
Mol. :	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
Stunden :	282	459	744	1121	1065	1024	969	964	9646.	

Hiernach wäre den Alaunen die verdoppelte der üblichen Formeln zu geben, beziehungsweise müfsten *Aluminium (Chrom* und *Eisen)* als *vieratomige* Elemente angesehen werden.

E. J. Mills und R. L. Barr (1) haben die Fällung des *Alauns durch Natriumcarbonat* genauer untersucht. Der Niederschlag von Thonerdehydrat beginnt einzutreten, wenn das Verhältnifs $Al_2(SO_4)_3 : {}^3/_5 Na_2CO_3$ nicht überschritten wird (erstes Stadium); nahezu die Hälfte ist ausgefällt, wenn $Al_2(SO_4)_3 :$ $^3/_2 Na_2CO_3$ (zweites Stadium) und vollständige Fällung findet statt, wenn das Verhältnifs $Al_2(SO_4)_3 : {}^{12}/_5 Na_2CO_3$ (drittes Stadium) erreicht ist. Im zweiten Stadium schreitet die Fällung continuirlich und regelmäfsig, im dritten Stadium dagegen mit veränderten Constanten fort. Aehnliche Resultate wurden auch mit *Chromalaun* erhalten. $Cr_2(SO_4)_3 : 2Na_2CO_3$ Beginn der Fällung; $Cr_2(SO_4)_3 : {}^{12}/_5 Na_2CO_3$ Fällung zur Hälfte; der Grenzwerth der vollständigen Fällung wurde nicht ermittelt.

H. Grandeau (2) hat nachgewiesen, dafs beim Erhitzen von *phosphors. Thonerde* mit einem Alkalisulfat neben krystallisirter Thonerde gewöhnlich auch noch ein *Aluminiumalkaliphosphat* im krystallisirten Zustande entsteht. Je höher die Temperatur, um so gröfser ist die Menge der gebildeten Thonerde; doch ist

(1) Chem. Soc. J. [2] 41, 341. — (2) Compt. rend. 95, 921.

es sehr schwierig, eine vollständige Zersetzung des Doppelsulfats herbeizuführen. In ähnlicher Weise verhalten sich auch andere Phosphate. Beim *Berylliumphosphat* treten genau dieselben Zersetzungserscheinungen ein. Bei den *Phosphaten des Kalks*, der *Magnesia* wird stets und allein ein Doppelphosphat gebildet. Mit den *Phosphaten des Nickels*, *Kobalts* u. s. w. ist es wie beim Aluminium; es bildeten sich die krystallisirten Oxyde dieser Metalle neben entsprechenden Doppelphosphaten. Bei den *Phosphaten des Chroms und Urans* bildet sich schliefslich Alkalichromat und -uranat in schönen Krystallen.

E. Beckmann (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *Baryumaluminate* und *basischen Haloïdsalze des Baryums* ausführlicher veröffentlicht. Aus denselben sind noch folgende Ergänzungen nachzutragen. Uebergiefst man reinen *Aluminiumdraht mit Barytwasser*, so löst sich derselbe unter Abscheidung von noch nicht näher untersuchten leichten schwarzen Flitterchen. Wenn auf 1 Mol. BaO 1 Mol. Al_2O_3 gelöst ist, so verschwindet zwar weiter zugefügte Aluminiumfolie noch langsam, jedoch scheidet sich dafür ein undeutlich krystallinisches, fast nur aus Thonerdehydrat bestehendes Pulver ab; in der Siedhitze mufs auch die Bildung eines schwer löslichen *Thonerdebaryts* angenommen werden. *Aluminium-Baryum* wird durch kaltes Wasser langsam zersetzt, es entweicht Wasserstoff und die Flüssigkeit nimmt bald alkalische Reaction an. Siedendes Wasser wirkt unter denselben Erscheinungen wie Barytwasser auf Aluminium. Nach einiger Zeit bilden sich krystallinische Abscheidungen. *Barythydrat* enthält in Uebereinstimmung mit den Angaben von Bloxam (3), Smith und Mohr auf 1 BaO 9 H_2O oder $Ba(OH)_2 . 8 H_2O$, von denen über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur sieben entweichen, während das achte Mol. erst bei einer Temperatur von 75° fortgeht. Das letzte Mol. entweicht erst beim andauernden Glühen im Wasserstoffstrom und es hinterbleibt wasserfreier Baryt als blendend weifse

(1) J. pr. Chem. [2] **26**, 385, 474. — (2) JB. f. 1881, 217. — (3) JB. f. 1859, 131.

krystallinische Masse. Trockene Kohlensäure wirkt bei 120° noch nicht auf getrocknetes $Ba(OH)_2$ ein; erhitzt man aber bis zum Glühen, so findet fast vollständige Umwandlung in Baryumcarbonat statt. Auch wasserfreier Baryt nimmt bei Glühhitze rasch Kohlensäure auf. Die Angabe der meisten Lehrbücher, *Barytwasser* werde durch Alkohol nicht gefällt, ist unrichtig. Eine Mischung gleicher Vol. Alkohol und Wasser kann noch nicht $^1/_2$ Proc. Barythydrat in Lösung halten. *Krystallisirtes Chlorbaryum*, $BaCl_2 . 2 H_2O$, giebt über Schwefelsäure mehr als 1 Mol. H_2O ab, beim Erhitzen im Luftstrom auf 75° entweicht das übrige. Sauerstoff und Kohlensäure wirken auf dasselbe bei Rothgluth nicht merkbar ein. *Brombaryum*, $BaBr_2 . 2 H_2O$, stimmt im Aussehen mit Chlorbaryum ganz überein. Durch Erhitzen im Luftstrom auf 75° kann jedoch nur ein Mol. ausgetrieben werden, erst bei 120° beginnt langsam weiteres Wasser fortzugehen. *Jodbaryum*, $BaJ_2 . 7 H_2O$, krystallisirt aus Wasser in dicken gerieften Prismen, welche an den Enden gerade abgeschnitten sind; sie zerfliefsen an feuchter und verwittern an trockener Luft, schon gelindes Erwärmen bringt sie zum Schmelzen. Aus sehr concentrirten Lösungen wird ein Präparat mit $6 H_2O$ und beim Eindampfen bis fast zur Trockene Rückstände mit 2 bis 3 Mol. H_2O erhalten. Bei 125° hält Jodbaryum sein letztes Mol. Wasser noch vollkommen zurück; erst über 150° beginnt auch dieses auszutreten. Beim Erhitzen im Luftstrom beginnt bei 170° Jod zu sublimiren, im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom findet jedoch keine Zersetzung statt.

A. Fock (1) hat die Krystallform des *Baryumaluminats*, $Al_2O_3 . 2 BaO . 5 H_2O$ (2), bestimmt. Weifse trübe dicktafelförmige Krystalle, keine deutliche Spaltbarkeit; asymmetrisch : a : b : c = 0,8545 : 1 : 0,9888; $\alpha = 99^0 20^1/_2{}'$; $\beta = 91^0 52'$; $\gamma = 109^0 26^1/_2{}'$. A = 100°35′; B = 95°20′; C = 110°3′. Beobachtete Formen: $\infty \breve{P} \infty$, $\infty \bar{P} \infty$, $\infty ,'P$, $\infty ,'\breve{P} 4$, $'\breve{P}, \infty$, $0 P$, $2 '\breve{P} 2$, $'\bar{P}' \infty$, $^1/_2 '\bar{P}' \infty$, $,\bar{P}, \infty$.

(1) Zeitschr. Kryst. 7, 63. — (2) JB. f. 1881, 217.

Nach D. Tommasi (1) wirkt *Aluminium* heftig auf *Kupferchorid* ein, unter Entwicklung von Wasserstoff, Abscheidung von Kupfer und Bildung eines *Oxychlorids des Aluminiums,* dessen Zusammensetzung mit der Concentration der Kupferchloridlösung schwankt. Bei einer 31,25 procent. Lösung von $CuCl_2$ hat es die Zusammensetzung $[Al_2O_3 . 3 H_2O]_2 . (Al_2Cl_6)_3$, bei einer 7,81 procent. $(Al_2O_3 . 3 H_2O)_4 (Al_2Cl_6)_4$. Läfst man in der Hitze Aluminium auf diese Oxychloride einwirken, so wird es aufs Neue unter Wasserstoffentwicklung gelöst und man erhält schliefslich als Endproduct die Verbindung $Al_2Cl_6 (Al_2O_3 . 3 H_2O)_6 . 12 H_2O$, welche nicht krystallisirt, beim Ausbreiten auf einer Glasplatte aber zu einer weifsen blätterigen Masse eingetrocknet werden kann.

W. N. Hartley (2) giebt Beiträge zur Chemie der *Cerverbindungen*. Reine Ceriumsalze werden entweder nach der Methode von Mosander oder von Bunsen und Bahr erhalten. Mosander's Verfahren besteht darin, dafs man gefälltes Ceroxydhydrat, das in starker Kalilauge suspendirt ist, mit Chlor sättigt, den Niederschlag einige Tage digerirt, absaugt und mit Wasser wäscht, hierauf in Salzsäure löst und das ganze Verfahren noch etwa dreimal wiederholt. Das Verfahren von Bunsen und Bahr (3) beruht auf der Fällung eines basischen Cersulfats, wenn Cernitrat in Lösung in eine grofse Menge verdünnter Schwefelsäure eingetragen wird. Die so erhaltenen Cerverbindungen sind absolut frei von Didym und Erbium, sowie von Lanthan, dagegen liefsen sich in dem photographirten Funkenspectrum nur eine Spur Beryllium und noch weniger Yttrium nachweisen. Als empfindliche *Reaction auf Cer* empfiehlt Er folgende : Zu einer sauren oder neutralen Lösung eines Cersalzes fügt man eine Lösung Ammoniumacetat und etwas Wasserstoffhyperoxyd. Es bildet sich zunächst eine rothbraune Färbung, welche rasch dunkler wird; beim starken Schütteln gelatinirt die Lösung, wahrscheinlich durch Bildung eines Ceracetats,

(1) Bull. soc. chim. [2] **37**, 443; Chem. News **46**, 62. — (2) Chem. Soc. J. **41**, 202. — (3) Das Verfahren ist nicht von Bunsen und Bahr, JB. f. 1866, 179, sondern von Bunsen und Vogler, JB. f. 1858, 129 angegeben. *(H.)*

während Lanthan und Didym gröfstentheils gelöst bleiben. Bei wenig Cer bleibt häufig die Lösung gelb gefärbt, in einem solchen Fall genügt vorsichtiges Erwärmen auf 40 bis 60°, um das gelöste Acetat ohne Reduction zur Abscheidung zu bringen. Auf diese Weise läfst sich noch 1 Theil Cer in 100000 Theilen Flüssigkeit *nachweisen.* Wird reines Cerochlorid oder Nitrat mit phosphors. Natron versetzt, so entsteht ein Niederschlag von *Cerophosphat,* der, ohne seine Zusammensetzung wesentlich zu ändern, je nach den Bedingungen der Darstellungen verschiedene Eigenschaften besitzt. Bald ist er schleimig, unfähig decantirt und filtrirt zu werden, bald ist er so feinpulverig, dafs er durch jedes Filter hindurchgeht. Am besten säuert man die Natriumphosphatlösung mit etwas Salzsäure an, um das zufällig oxydirte Salz wieder zu reduciren und erwärmt nach der Fällung, aber nicht bis zum Kochen, worauf sich das unlösliche Phosphat rasch zu Boden setzt. Es trocknet im Vacuum über Schwefelsäure zu einer porcellanartigen Masse ein, welche die Zusammensetzung $CePO_4 . 2 H_2O$ besitzt. Das *Ceriphosphat* wird ähnlich durch Fällen von Cerisulfat oder -nitrat mit phosphors. Natron als schleimiger gelber Niederschlag von der Zusammensetzung $(CeO_2)_4(P_2O_5)_3 . 26 H_2O$ erhalten.

B. Brauner (1) hat mehrere gröfsere Abhandlungen „Beiträge zur Chemie der Ceritmetalle“, veröffentlicht. Nächst einer historischen Einleitung, allgemeinen Bemerkungen über die Cerituntersuchungen, Darstellung des Materials und einer Kritik der bisherigen Trennungsmethoden macht Er genauere Angaben über *Certetrafluorid,* das Er durch Auflösen von Ceroxydhydrat $C_2O_4 . 3 H_2O$ in Flufssäure als bräunlichgelbe spröde Masse von der Zusammensetzung $CeFl_4 . H_2O$ erhält. Es verliert beim gelinden Erhitzen sein Wasser und ein Viertel seines Fluorgehalts, wobei es sich vorübergehend gelblich färbt. Bei anhaltendem heftigen Glühen unter Luftzutritt hinterbleibt reines Ceroxyd,

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **84**, 1165; Monatsh. f. Chem. **3**, 1 bis 60; im Ausz. Ber. 1882, 109, 115; Ann. Phys. Beibl. **6**, 418; Chem. Soc. J. **41**, 68 Chem. News **46**, 249; Monit. scientif. [3] **12**, 595.

CeO_2. Aus einer Lösung von Jodkalium wird freies Jod abgeschieden. *Kaliumcerfluorid*, $3KFl.2CeFl_4.2H_2O$, bildet sich beim Auflösen von frisch gefälltem Ceroxydhydrat in Fluorwasserstofffluorkalium als gelblichweifses, in Wasser unlösliches Pulver, das unter dem Mikroskop aus Combinationen des Würfels mit Octaëder bestehend erscheint. — Zur Darstellung von reinen *Didympräparaten* wurde wasserfreies Didymsulfat in viel Wasser gelöst, die Lösung zum Kochen erhitzt und durch Zutröpfeln einer Lösung von Oxalsäure beinahe alles Didym ausgefällt und der Niederschlag mit der Lösung noch längere Zeit digerirt. Dieses Verfahren wurde mit den erhaltenen Niederschlägen und abfallenden Lösungen noch sehr oft wiederholt, wobei eine immer kleinere Menge Oxalsäure zur Verwendung kam, bis schliefslich ganz reines Didymoxalat erhalten wurde. Zur Bestimmung des Atomgewichts wurde dasselbe durch starkes Glühen im doppelten Platintiegel in Oxyd verwandelt, in Salpetersäure gelöst und mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure zur Trockene eingedampft. Es ergaben sich im Mittel 58,6806 Proc. Di_2O und 41,3194 Proc. SO_3, woraus sich das *Atomgewicht des Didyms*, in Uebereinstimmung mit den Angaben von Nilson und Pettersson (1), Di = 146,58 (O = 16) berechnet. Die Darstellung des *Didymsuperoxyds* Di_4O_9 hat Er nach den Angaben von Frerichs und Smith (2) vergeblich versucht und eben so wenig konnte Er durch Elektrolyse die Abscheidung von Superoxyd beobachten. Dagegen erhielt Er, als ein Gemenge von Didymoxyd und Ceroxyd in Salpetersäure gelöst, abgedampft und zur Zerstörung des Nitrats nicht zu stark geglüht wurde, einen hellbraunen Rückstand, der beim stärkeren Glühen nur Sauerstoff verlor. Die Differenz konnte nur in einer Sauerstoffaufnahme bestehend angenommen werden, welche auf Kosten des Didymoxyds stattgefunden hatte. Ein *Didymsuperoxydhydrat*, $Di_2O_5.3H_2O$, wird erhalten, wenn eine Lösung von neutralem Didymnitrat mit viel Wasserstoffhyperoxyd übersättigt und mit verdünnter Kalilauge versetzt

(1) JB. f. 1880, 237. — (2) JB. f. 1878, 247.

wird. Es entsteht ein grünlicher Niederschlag, welcher beim Trocknen ein weifses, ins Röthliche spielendes Pulver liefert. Wasserfreies *Didymsuperoxyd*, Di_2O_5, entsteht, wenn basisches Didymnitrat in einer Verbrennungsröhre im Sauerstoffstrom bei allmälig steigender Temperatur erhitzt wird, bis keine gefärbten oder sauren Gase mehr entweichen. Es bildet eine glänzende, in der Hitze schwarzbraune, nach dem Erkalten chokoladebraune poröse Masse, welche beim starken Glühen 8,6 Proc. Sauerstoff verliert, indem es sich in Di_2O_3 verwandelt. Sein spec. Gewicht ist (Mittel von fünf Beobachtungen) 5,368 bei 15°, das spec. Vol. für $^1/_2$ Di_2O_5 gleich 34,8. Das Didympentoxyd löst sich in verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure mit Leichtigkeit auf und zwar in der Kälte ohne Gasentwicklung. Die Lösung enthält entweder Salze des Trioxyds und Wasserstoffhyperoxyd, oder sehr unbeständige Salze des Pentoxyds (?) und zersetzt sich beim Erwärmen unter Sauerstoffentwicklung. Aus der kalten Lösung wird durch Alkalien Pentoxydhydrat gefällt. Beim Lösen in Salzsäure wird Wasserstoffhyperoxyd resp. Sauerstoff neben sehr wenig Chlor frei, in wässeriger Flufssäure ist es beinahe unlöslich. Beim Kochen mit Ammoniumsalzen wird es zersetzt, in der Kälte ist es jedoch darin sehr schwer löslich. Salze des Didympentoxyds darzustellen gelang nicht. Auch Doppelsalze mit Kaliumsulfat konnte Er nicht erhalten. Das beim Versetzen der Lösung des Pentoxyds in Schwefelsäure mit Kaliumsulfat entstehende röthliche Krystallpulver hatte die Zusammensetzung eines Salzes des Trioxyds, $Di_2O_3 . 3 SO_3 . 3 K_2SO_4$. Auch das beim Eindampfen des Pentoxyds mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium hinterbleibende violette Krystallpulver war $3 KFl . 3 DiFl_3 . H_2O$, während ein aus dem Pentoxydhydrat beim Zusammenstehen mit einer kalten Lösung von Kaliumhydrofluorid sich bildendes amorphes rosenrothes Pulver die Zusammensetzung $3 KFl . 4 DiFl_3 . 3 H_2O$ besafs. — Er hat ferner das *Atomgewicht des Lanthans* durch Analyse dss Lanthansulfats zu 138,88 bestimmt, wodurch es in Uebereinstimmung mit dem periodischen Gesetz über das Baryum zu stehen kommt. Er hat übrigens im *Spectrum der Ceritmetalle* eine Reihe fremder

Linien aufgefunden, und sich dadurch überzeugt, daſs die Yttererde nicht die einzige seltene Erde ist, welche neben Lanthan-, Cer- und Didymoxyd im Cerit vorkommt. Bezüglich des theoretischen Theils der Abhandlung, welche eine Besprechung der Grundsätze der gegenwärtig geltenden Valenzlehren und die Stellung der seltenen Erdmetalle im periodischen System zum Gegenstand hat, muſs auf die Abhandlung verwiesen werden. Es sei nur noch erwähnt, daſs Er nach einer erweiterten Auffassung der Molekularverbindungen und Betrachtungen über die Constitution der Sesquichloride R_2Cl_6 und über die *Valenz* dieser Elemente zu folgendem allgemeinen Satz gelangt : „Die Elemente besitzen eine bestimmte höchste Sättigungscapacität (Grenzwerth), die aber nicht in allen ihren Verbindungen erreicht wird", oder „der Grenzwerth ist constant, die Valenz veränderlich." — In einem Anhang theilt Er noch einen Versuch zum Nachweis der *Hexavalenz des Schwefels* mit, indem Er das basische Quecksilbersulfat (Turpethum minerale) als Orthosulfat SO_6Hg_3 auffassend, aus demselben durch Einwirkung von Alkyljodür den Ester der sechsbasischen Schwefelsäure darzustellen versuchte. Beim Erwärmen tritt jedoch heftige Reaction ein, und es entwickelt sich der Geruch des gewöhnlichen Schwefelsäureesters.

In einer zweiten Mittheilung theilt Derselbe (1) im Anschluſs an die Veröffentlichungen von Clève (2) ältere, von Ihm ausgeführte Versuche mit, welche ebenfalls die Gegenwart eines vierten *Ceritmetalls* wahrscheinlich machen. Um dieses neue Metall mit Erfolg untersuchen zu können, war Er bemüht, die bis jetzt bekannten in ihrem reinsten Zustande darzustellen und eine wiederholte Bestimmung ihrer Atomgewichte auszuführen. Er theilt zunächst eine neue Bestimmung des Atomgewichts des *Didyms* mit. Das rohe Didymoxalat wurde mit verdünnter Schwefelsäure so lange ausgekocht, bis die Lanthanlinien im

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **86**, 168; Monatsh. f. Chem. **3**, 486; Compt. rend. **94**, 1718; Chem. News **46**, 16. — (2) Dieser Bericht S. 286.

Funkenspectrum vollständig verschwanden und dann noch durch Entfernung der beigemengten farblosen Erde (Clève's Diβ) wiederholt mit verdünntem Ammoniak fractionirt gefällt. Zur Beseitigung der letzten Spuren von Cer wurde das Oxyd in verdünnter Salpetersäure gelöst und durch Versetzen mit wenig Ammoniak das Cer zusammen mit etwas Didym als basisches Ceroxydnitrat gefällt. Zur Entfernung der Erden, welche löslichere Doppelsulfate bilden, wurde das Nitrat in viel Wasser gelöst und durch Einhängen von Krusten schwefels. Kali's das Didym als Kaliumdoppelsulfat ausgefällt. Das zuletzt erhaltene Hydroxyd wurde mit wässeriger Ameisensäure gekocht, wobei schon ein Theil des Didyms neben den letzten Antheilen von Diβ in Lösung ging, der unlösliche Theil geglüht, gelöst, durch Fällen mit Ammoniak von Spuren Kali und durch Schwefelwasserstoff von Schwermetallen befreit und das Didym nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs und Zusatz von Bromwasser schliefslich durch Oxalsäure gefällt. Das durch Glühen erhaltene Oxyd ist rein hell aschgrau und darf nicht einen Stich ins Bräunliche besitzen. Das *Atomgewicht* dieses reinsten Didyms wurde gleich 145,42 (Mittel aus fünf Bestimmungen) gefunden. Das früher zu hoch = 146,6 gefundene Atomgewicht ist auf die Gegenwart einer fremden Erde zurückzuführen, welche durch wiederholtes Fällen mit Ammoniak beseitigt werden kann, da es durch dieses Reagens vor dem Didym gefällt wird. Er bezeichnet dieselbe, welche das Atomgewicht des Didyms erhöht, als Diγ, während die von Ihm und Clève gefundene Erde Diβ das Atomgewicht verringert. Das gewöhnliche Didym ist danach eine Mischung von mindestens drei Elementen. Das eine ist das wahre Didym (Di = 145,4), das andere, basischer als Didym, ist das Diβ von Clève (s. unten); sein Atomgewicht ist ungefähr 141; das dritte hat ein höheres Atomgewicht als Didym und ist weniger basisch als Didym (Samarium ?).

P. T. Clève (1) hat eine gröfsere Menge von *Didymoxyd*, in welchem Er die Gegenwart eines neuen Elements vermuthete,

(1) Compt. rend. **94**, 1528; Chem. News **45**, 273.

wiederholten Fällungen unterworfen. Das Atomgewicht der ersten Fraction war 146, das der letzten 142. Das Spectrum der letzten zeigte stark die Linien des Didyms und Lanthans, außerdem aber auch noch einen starken Streifen von der Wellenlänge l = 4333,5, welcher von Ihm zuerst einem neuen Element zugeschrieben wurde, jedoch, wie neuere Beobachtungen (1) ergeben haben, gleichfalls dem *Lanthan* angehört, während ein in früheren Lanthanspectren aufgefundener Streifen l = 4330 nicht darin existirt. Die Untersuchung der intermediären Fractionen hat es wenig wahrscheinlich gemacht, daſs zwischen Didym und Lanthan noch ein neues Element existirt.

H. E. Roscoe (2) hat vergeblich versucht, nach dem Vorgang von Delafontaine (3) die *Philippinerde* durch fractionirte Krystallisation der Formiate zu isoliren. Er erhielt immer ein Material, welches, wenn es auch die entsprechende Zusammensetzung besaſs, bei weiterer Fractionirung keine homogene Reihe von Fractionen lieferte, sondern zu Producten führte, deren Atomgewichte weit von einander abwichen. Dagegen stellte Er die merkwürdige Thatsache fest, daſs ein Gemisch der *Formiate* von *Terbium und Yttrium* die Eigenschaft besitzt, in den dem Philippium zugeschriebenen Formen zu krystallisiren. Es scheint darnach, daſs das *Philippium*, dessen Existenz auch vom Standpunkte des periodischen Gesetzes unwahrscheinlich ist, als eigenthümliches Element nicht existirt.

D. Mendelejeff (4) hat die von Marignac, Delafontaine, Clève und Nilson (5) entdeckten *Metalle des Cerits und Gadolinits* in das periodische System einzutheilen versucht.

Lecoq de Boisbaudran (6) theilt mit, daſs das von Ihm früher dargestellte gallertartige *wasserhaltige Galliumchlorid* (7) nach mehrjährigem Stehen in einer verschlossenen Röhre sich in einen Haufen kleiner Kryställchen, von einer Flüssigkeit durchtränkt, umgewandelt habe. Die Flüssigkeit war sehr sauer, die Kry-

(1) Compt. rend. **95**, 33; Chem. News **46**, 43. — (2) Ber. 1882, 1274; Chem. Soc. J. **41**, 277. — (3) JB. f. 1878, 257. — (4) Bull. soc. chim. [2] **38**, 139; Chem. Centr. 1882, 209. — (5) JB. f. 1874, 257 bis 260; f. 1878, 255, 260 ff.; f. 1879, 242 f., 244; f. 1880, 296 f., 299 f., 304; f. 1881, 220. — (6) Compt. rend. **94**, 695. — (7) JB. f. 1881, 224 f.

ställchen zeigten unter dem Mikroskop die Form kleiner Octaëder mit abgestumpften Spitzen, sind unwirksam gegen polarisirtes Licht und wenig oder gar nicht in Wasser oder kalter Salpetersäure löslich, dagegen langsam in Salzsäure und sofort in Kalilauge. Ihre Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel $(Ga_2Cl_6 . 12 H_2O) . 2 (Ga_2O_3 . H_2O)$.

Derselbe (1) hatte früher (2) gezeigt, dafs *Galliumchlorür* durch Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff zersetzt wird. Nach neueren Beobachtungen läfst sich dieselbe Reaction herbeiführen, wenn metallisches Gallium in der Kälte in wenig concentrirter Salzsäure gelöst wird. So lange der Angriff der Säure auf das Metall dauert, entweicht ein regelmäfsiger Strom von Gasblasen und man erhält eine klare Flüssigkeit, welche nur noch wenig Gas entwickelt. Verdünnt man dieselbe aber mit Wasser, so findet wieder eine stürmische Wasserstoffentwicklung statt und diefs wiederholt sich mehrere Male bei erneutem Wasserzusatz.

J. Violle (3) hatte den *Siedepunkt des Zinks* zu 930° bestimmt, was mit den Angaben von E. Becquerel (4) übereinstimmt, dagegen von den früheren Bestimmungen St.-Claire Deville's und L. Troost's (5) weit abweicht.

M. P. Muir und C. E. Robbs (6) haben die Einwirkung der *Schwefelsäure auf Zink* näher untersucht :

Annähernde Concentration der Säure	Temperatur:				
	4 bis 5°	20 bis 25°	100°	130 bis 140°	200 bis 210°
$7 H_2SO_4 . 2 H_2O$				geringe Entwickelung von H_2, kein H_2S	kein H_2S, viel SO_2, schwache Fällung v. S
$7 H_2SO_4 . 4 H_2O$					kein H_2S, viel SO_2, reichlich S

(1) Compt. rend. **95**, 18. — (2) JB. f. 1881, 225. — (3) Compt. rend. **94**, 720. — (4) JB. f. 1863, 25. — (5) Vgl. JB. f. 1880, 88; sowie eine darauf bezügliche Bemerkung von Troost, Compt. rend. **94**, 788. — (6) Chem. News **45**, 69.

Annähernde Concentration der Säure	Temperatur:				
	4 bis 5°	20 bis 25°	100°	130 bis 140°	200 bis 210°
$7H_2SO_4 . 6H_2O$					viel H_2S, kein SO_2, beträchtlich S
$H_2SO_4 . H_2O$		schwach H_2, kein H_2S noch SO_2	sehr wenig H_2S	mehr H_2S	viel H_2S, reichlich S
$H_2SO_4 . 2H_2O$	sehr schwach H_2	Spuren von H_2S			nahezu reiner H_2S mit wenig S
$H_2SO_4 . 3H_2O$	wenig H_2 mit Spuren H_2S	Spuren H_2S	beträchtlich H_2S	H_2S in Menge	bei Kochpunkt 160° viel H_2S, kein S
$H_2SO_4 . 5H_2O$	Spuren von H_2S	etwas mehr H_2S	entschiedene H_2S-Entwicklung	ebenso mehr als bei 100°	
$H_2SO_4 . 6H_2O$	nur H_2	nur H_2	nur H_2	kleine Spuren von H_2S	

T. L. Phipson (1) macht weitere Angaben über das *Actinium* (?) (2), Er will jetzt eine allotropische Modification der *Schwefelverbindung* erhalten haben, welche weniger leicht vom Licht verändert wird.

Laboudsky (3) wiefs nach, dafs der bei der Zersetzung des *Gufseisens* durch Quecksilberchlorid bleibende Rückstand, welcher nach Entfernung des Quecksilbers und Quecksilberchlorids durch Destillation im Wasserstoff nach Boussingault (4) aus *reinem Kohlenstoff* bestehen sollte, noch Wasserstoff und Sauerstoff enthält und dafs daher die darauf gegründete Methode der Bestimmung des *gebundenen Kohlenstoffs* im *Eisen* oder Stahl unrichtige Resultate ergiebt.

D. Tommasi und G. Pellizzari (5) haben die Einwirkung der Zeit auf die Eigenschaften und Zusammensetzung des *Eisenoxydhydrats* näher untersucht. Die erhaltenen Resultate

(1) Chem. News 45, 61. — (2) JB. f. 1881, 258. — (3) Bull. soc. chim. [2] 38, 263 (Corresp.). — (4) JB. f. 1875, 951. — (5) Bull. soc. chim. [2] 37, 196.

sind folgende : die geringe Löslichkeit in Säuren, welche das längere Zeit unter Wasser aufbewahrte Eisenoxydhydrat zeigt, beruht nicht auf einer vollständigen Umwandlung der gesammten Menge des Hydrats, sondern in dem Uebergang eines Theils desselben in *unlösliches Hydrat.* Aufser dem in Säuren unlöslichen Hydrat wird auch eine kleine Menge von in Wasser löslichem Hydrat gebildet. Das Licht übt einen sehr geringen Einflufs auf diese Umwandlung aus. Das diffuse Tageslicht wirkt fast wie das directe Sonnenlicht; es ist sehr wahrscheinlich, dafs die kleine Differenz nur der erhöhten Temperatur im letzteren Falle zuzuschreiben ist.

D. Tommasi (1) hat Seine (2) Untersuchungen über *Eisenoxydhydrate* auch anderweitig veröffentlicht.

E. J. Mills und G. Donald (3) haben in Fortsetzung von Versuchen (4) über die Einwirkung der Oxyde auf Salze, die schon von Döbereiner beobachtete Beschleunigung der Zersetzung des *Kaliumchlorats durch Eisenoxyd* näher untersucht. Sie finden, dafs die Einwirkung des Eisenoxyds auf Kaliumchlorat ganz der eines beliebigen Oxyds auf ein beliebiges Salz entspricht und dafs sich die numerischen Resultate durch die allgemeine Gleichung : $E = \frac{\alpha x y}{x_r + y_r}$ wiedergeben lassen. E ist der chemische Effect in Bezug auf den ausgetriebenen Sauerstoff, x und y sind die Massen des Oxyds und Chlorats, x_r und y_r die Rückstände dieser Massen nach der Reaction, α ist ein Factor des chemischen Effects, abhängig von den besonderen Bedingungen der chemischen Umsetzung. In ähnlicher Weise wurde diefs auch von E. J. Mills und J. Stevenson (5) für *Manganhyperoxyd* nachgewiesen.

T. E. Thorpe (6) hat das Verhalten des *Zinks, Magnesiums und Eisens gegen Eisenoxydsalzlösungen* genauer untersucht. Die reducirende Wirkung eines gegebenen Gewichtes Zink

(1) Bull. soc. chim. [2] **36**, 152. — (2) JB. f. 1879, 247. — (3) Chem. Soc. J. **41**, 18. — (4) Mills und Meanwell, JB. f. 1881, 149. — (5) Chem. Soc. J. **41**, 23. — (6) Chem. Soc. J. **41**, 287; Ann. Phys. Beibl. **6**, 5.

nimmt mit der Concentration der Ferrisulfatlösung und mit Verringerung der freien Säure zu; ebenso begünstigt Erhöhung der Temperatur die Wirkung. Magnesium verhält sich ähnlich, ist aber in seiner Wirkung dem Zink untergeordnet. Bei Anwendung von Eisen wird die reducirende Wirkung durch Temperaturerhöhung entschieden verringert.

C. L. Diehl (1) macht Angaben über die Darstellung von *unterphosphorigs. Eisenoxyd* und anderer Eisen und Hypophosphite enthaltender pharmaceutischer Präparate.

O. Pawel (2) hat die *Nitrososulfide des Eisens* (3) aufs Neue untersucht. Das *Kaliumsalz* erhält man am besten dadurch, dafs man zu einer zum Sieden erhitzten Lösung von 35 g Natriumnitrit in 400 ccm Wasser die Lösung von 400 ccm aus 44 g Aetzkali dargestellten Schwefelkaliums hinzufügt, abermals zum beginnenden Kochen erwärmt und darauf die mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung von 159 g Eisenvitriol in 1200 ccm Wasser in dünnem Strahl und unter stetem Schütteln zufliefsen läfst, hierauf auf dem Wasserbad noch so lange erhitzt, bis sich ein aus Eisenoxyd, -oxydul und Schwefel bestehender grünlicher Niederschlag an den Wänden abzusetzen beginnt, dann rasch filtrirt, zur erkalteten Flüssigkeit Kalilauge setzt und nun das Filtrat 48 Stunden stehen läfst. Das krystallinisch ausgefallene Salz wird aus 70° warmem, etwas kalihaltigem Wasser zweimal umkrystallisirt. Die Analyse ergab als einfachste Formel : $Fe_4(NO)_7S_3K + H_2O$, wonach auch die Formeln des Ammonium- und Natriumsalzes in $Fe_4(NO)_7S_3(NH_4) . H_2O$ und $Fe_4(NO)_7S_3Na . 2H_2O$ oder in ein Multiplum abgeändert werden müssen. Das *Ammoniumsalz* ist schwerer löslich als das Kaliumsalz, das *Rubidiumsalz* schwerer als das Ammoniumsalz und das *Cäsiumsalz* in kaltem Wasser fast unlöslich. Die Salze sind aus Wasser umkrystallisirt in reiner Luft ziemlich beständig, Alkohol und besonders Aether wirken schon in der Kälte merklich zersetzend ein. Das *Natrium-*,

(1) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 156. — (2) Ber. 1882, 2600. — (3) JB. f. 1879, 250.

Lithiumsalz und die gleichfalls leicht löslichen Salze des *Calciums*, *Baryums* und *Magnesiums* lassen sich selbst in reiner Luft nicht lange unzersetzt erhalten. Beständiger ist das schwer lösliche *Blei-* und *Thalliumsalz* $Fe_4(NO)_7S_3Tl . H_2O$. Eisenvitriol und ein Gemenge von Natriumsulfocarbonat erzeugt gleichfalls Natriumeisennitrososulfid und nicht das von Löw (1) vermuthete Eisennitrosulfocarbonat $Fe_4S(NO)_6 . CS_2$. Aehnlich verhält sich das Schlippe'sche Salz, welches mit salpetrigs. Salzen erhitzt plötzlich und vollständig in Antimonpentasulfid und Schwefelnatrium zerfällt, welches letztere bei Gegenwart von Eisenvitriol die Bildung des Eisennitrososulfids veranlafst. Die von Löw angegebene Verbindung $Fe_4S(NO)_6 . Sb_2S_5$ existirt gleichfalls nicht. Beim Erhitzen der Nitrososulfide von obiger Zusammensetzung tritt heftige Zersetzung unter Erglühen der Masse und Entweichen von Wasser, Stickoxyd, Stickstoff und schwefliger Säure ein; im Rückstand bleibt Schwefeleisen, Eisenoxyduloxyd, Eisenoxyd und Natriumsulfat. Die Einwirkung der Säuren auf die Nitrososulfide ist je nach der Temperatur und Concentration eine verschiedene. Wird die concentrirte Lösung des Natriumsalzes mit eiskalter Schwefelsäure versetzt, so fällt unter Zerstörung eines Theils des Nitrososulfids das in der überschüssigen Säure beständige Eisensalz $[Fe_4(NO)_7S_3]_2Fe$ krystallinisch nieder. Verdünnte Schwefelsäure fällt die in Wasser, Aether und Alkohol unlösliche amorphe *freie Säure* $Fe_4(NO)_7S_3H$ heraus, welche sich nicht unzersetzt aufbewahren läfst. (Als Zersetzungsproduct tritt das Eisensalz auf.) In Schwefelkohlenstoff und Chloroform löst sie sich mit braunrother Farbe. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, tritt vollständige Zersetzung in Stickoxyd, Stickstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefel- und Ferrisulfat ein. Silbersulfat und Silberoxyd rufen gleichfalls vollständige Zersetzung hervor. Chlorwasser giebt unter Abscheidung von Schwefel salpeters. Salz und Chlormetall. Durch Jod entsteht Eisenjodürjodid, Jodnatrium und unterjodigs. Salz. Mit Natronkalk entsteht beim Erhitzen Ammoniak. Kocht man die Lösung

(1) JB. f. 1865, 266 ff.

des Nitrososulfids mit concentrirter Schwefelkaliumlösung, so bilden sich zwei Doppelsulfide, das lösliche $2FeS . K_2S$ und das unlösliche $FeS_2 . FeS . K_2S$. Eine ähnliche aber unvollständige Zersetzung erfährt das Salz, wenn man eine Lösung desselben mit concentrirter Kalilauge stark erhitzt. — Beim Behandeln mit verdünnten Laugen im Wasserbade gehen die Nitrososulfide in eine neue Klasse von Salzen über, welche Er als *Nitrososulfide der zweiten Reihe* bezeichnet. Diese Umwandlung erfolgt unter Ausscheidung von krystallisirtem Eisenoxyd und Entbindung von Stickoxydul. Diese neuen Nitrososulfide sind sehr unbeständig, sie gehen schon nach kurzer Zeit in die Verbindungen der ersten Reihe über; sie lösen sich mit Ausnahme des Eisensalzes nicht in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Das *Eisensalz* ist schwerer in Wasser, Alkohol und Aether löslich als das Eisensalz der ersten Reihe. Das *Thalliumsalz* ist ganz unlöslich in Wasser und Alkohol. Das *Ammoniumsalz* läfst sich nur durch Auflösen der freien Säure in kaltem Schwefelammonium erhalten. Eine neue Analyse des *Kaliumsalzes* führte zu der einfachsten Formel $Fe(NO)_2SK . 2H_2O$. Verdünnte Säuren fällen die braungelbe amorphe, in Wasser unlösliche, etwas in Alkohol, leichter in Aether lösliche freie Säure. An der Luft überziehen sich die Nitrososulfide der zweiten Reihe sofort mit Schwefel und Eisenoxyd; in alkalischer Lösung hält sich das Salz jedoch lange Zeit unzersetzt. Chamäleonlösung zersetzt die Salze der beiden Reihen in gleicher Weise. Rothes Blutlaugensalz greift dagegen nur die Salze der zweiten Reihe an. Die *Aethylverbindung* dieser Reihe $Fe(NO)_2SC_2H_5$ erhält man durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Kaliumsalzes mit Jodäthyl. Sie krystallisirt in ausnehmend schönen glänzenden monoklinen Krystallen. Nach Messungen von Tenne wurden folgende Formen : $0P$, $\infty P \grave{\infty}$, ∞P, Pa und $+P$ mit den Winkeln $0P : \infty P = 71^0 11^1/_2{}'$, $\infty P : \infty P \grave{\infty} = 119^0 39^1/_2{}'$, $\infty P \grave{\infty} : P \grave{\infty} = 117^0 17'$ beobachtet. Bei dünnen tafelförmigen Blättchen konnte ein merklicher Dichroïsmus zwischen hellblutroth und dunkelblutroth, fast schwarz wahrgenommen werden. Das *Aethyleisennitrososulfid* schmilzt bei 78° und verpufft stärker erhitzt,

ist in Wasser nicht, schwer in Alkohol löslich, leichter in Aether, leicht in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Jodäthyl. Es wird beim Reiben stark elektrisch und giebt Schwefeläthyl ab. Schwefelsäure, Salzsäure und Kalilauge sind darauf ohne Einwirkung. Salpetersäure greift es heftig an unter Bildung von Aethylsulfonsäure, Diäthylsulfon und anderen Oxydationsproducten des Schwefeläthyls. Bezüglich der *Constitution* dieser Verbindungen nimmt Er an, dafs sie als nähere Bestandtheile $Fe(NO)_2S$ in Verbindung mit Ferronitrosid $Fe(NO)_2$ und Schwefelalkali enthalten, was durch die Formeln ausgedrückt wird: für die 1. Reihe $[Fe(NO)_2S . Fe(NO)_2]_3 . Fe(NO)_2S . FeS . K_2S$; für die 2. Reihe: $Fe(NO)_2S . Fe(NO)_2 . K_2S$. Die Nitrososulfide bieten ein besonderes Interesse, weil sie zu den *Nitroprussidverbindungen* in naher Beziehung stehen. Man kann in diesen letzteren die Verbindung $Fe(NO)_2(CN)_2$ analog der in den Nitrososulfiden vorausgesetzten $Fe(NO)_2S$ annehmen und kann das *Nitroprussidnatrium* auffassen als $Fe(NO)_2(CN)_2 . 2 NaCN . Fe(CN)_4 . 2 NaCN . 4 H_2O$ (1), was mit dem Verhalten der Nitroprusside übereinstimmt. Beim Erhitzen in einer Kohlensäureatmosphäre im zugeschmolzenen Rohr spalten sie sich in Ferrocyanmetall, Berlinerblau, Cyan und Stickoxyd; mit Natronkalk entwickeln sie Ammoniak; mit Schwefelwasserstoff entweicht Blausäure und Schwefel und Ferrocyanverbindungen scheiden sich ab, während Natriumeisennitrososulfid der ersten Reihe herauskrystallisirt. Umgekehrt werden die Nitrososulfide schon in der Kälte durch Cyanquecksilber in Nitrosocyanide übergeführt. Auch die bekannte Zersetzung der Nitroprusside durch Alkalilaugen in Eisenoxyd, gelbes Blutlaugensalz und Kaliumnitrit läfst sich aus der obigen Formel leicht erklären. Die Bildung des Nitroprussidnatriums (Natriumeisennitrosocyanids) aus gelbem Blutlaugensalz erklärt Er in folgender Weise: die Salpetersäure wandelt die Ferrocyanwasserstoffsäure zunächst in Ferricyanwasserstoffsäure und darauf in $Fe_2(CN)_8 . 4 CNH$ um, aus welcher für sich nicht bestehenden Verbindung durch Stickoxyd zwei Cyan verdrängt werden, so dafs die beständige Verbindung $Fe_2(CN)_6(NO)_2 . 4 CNH$ entsteht.

(1) Vgl. Städeler, JB. f. 1869, 324.

Baubigny (1) hat, um das Verhalten des *Schwefelwasserstoffs* gegen *Nickellösungen* bei Gegenwart von freier Essigsäure genauer zu prüfen und die bis jetzt bekannt gewordenen Widersprüche zu beseitigen, gewogene Mengen von Nickelacetat nach Zusatz von Essigsäure und Wasser mit Schwefelwasserstoff gesättigt und im zugeschmolzenen Kolben bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen. Mit 0,2284 g Nickelacetat, 9,29 g Essigsäure (d. i. das 60fache der im Acetat enthaltenen) und 140 g Wasser konnte erst nach einigen Tagen eine Abscheidung von Schwefelnickelkrystallen bemerkt werden. Bei Anwendung von 1,256 g desselben Acetats, 17,03 g Essigsäure (d. i. das 20fache) und 140 g Wasser entstand schon nach einer Stunde Trübung und nach 24 Stunden hatte sich alles Nickel als krystallinisches Sulfid abgesetzt. Es geht daraus hervor, daſs man, wenn man die Fällung des Nickels verhindern will, nicht bloſs auf das Verhältniſs der freien Essigsäure zur Flüssigkeit, sondern besonders zu dem vorhandenen Nickelsalz Rücksicht nehmen muſs. Nach weiteren Versuchen übt bei der Fällung einer *neutralen Nickelsulfatlösung* die Schwefelwasserstoffmenge keinen merklichen Einfluſs auf die Menge des gefällten Schwefelnickels aus. In der verdünnteren wie concentrirteren Lösung wird nach circa 48 Stunden $^9/_{10}$ des in Lösung befindlichen Nickels als Sulfid gefällt. Dabei bleibt jedoch die Fällung nicht stehen, nach Verfluſs von 32 Tagen ist nahezu alles Nickel ausgefällt. Diese Resultate sind ferner unabhängig von dem Grade der Sättigung mit Schwefelwasserstoff. Es ist gleichgültig, ob die Lösung bei 0° oder bei 30° mit letzterem gesättigt wird; die Fällung ist in der weniger gesättigten Lösung nur eine langsamere. Mit der Zunahme des Niederschlags von Schwefelnickel vermehrt sich auch die in Freiheit tretende Schwefelsäure und man könnte daraus schlieſsen, daſs die Bildung des Sulfürs unabhängig von der Menge der freien Säure ist; dieſs ist jedoch nicht der Fall. Es genügt, um die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs ganz zu

(1) Compt. rend. **94**, 961, 1183, 1251; Chem. News **45**, 229, 249, 257.

verhindern, dafs die Lösung ein Viertel vom Gewicht des Salzes an freier Schwefelsäure enthält. Setzt man jedoch wieder so viel Schwefelnickel hinzu, als nöthig wäre, um mit der freien Säure ein neutrales Salz zu bilden, so geht die Fällung des Nickels wieder weiter. Umgekehrt kann man in einer Nickellösung, in welcher durch Schwefelwasserstoff nach einiger Zeit vollständige Fällung eingetreten wäre, die weitere Einwirkung des Schwefelwasserstoffs unterbrechen, wenn man die Lösung filtrirt. Eine solche Lösung verhält sich dann in gewissem Sinne wie eine vorher angesäuerte Nickellösung. Es geht daraus hervor, dafs das ausgeschiedene Nickelsulfür an der Reaction mitbetheiligt ist. Seine Wirksamkeit ist abhängig von seiner mehr oder minder feinen Vertheilung, das unter gewissen Umständen zu erhaltende compacte krystallisirte Nickelsulfür wirkt nicht oder nur wenig ein. Das Schwefelzink kann das Schwefelnickel in dieser Wirkung nicht ersetzen, dagegen wirkt das *Schwefelkupfer* wie Schwefelnickel, worauf man bei der Trennung von Kupfer und Nickel durch Schwefelwasserstoff Rücksicht zu nehmen hat. Die Ursache dieser eigenthümlichen Wirkung beruht auf der Bildung eines *Sulfhydrate des Nickels*, welches vermöge seiner veränderlichen Stabilität durch aufeinanderfolgende Zersetzungen und Wiedervereinigungen Reactionen zu Stande bringt, welche der Schwefelwasserstoff allein nicht hervorbringen kann. Trotzdem es nicht möglich ist, dieses Sulfhydrat zu isoliren, ist es Ihm (1) doch gelungen, durch Anwendung eines Kunstgriffs die Gegenwart desselben quantitativ festzustellen. In späteren Mittheilungen zeigt Er (2), dafs die Bildung dieses Sulfhydrats abhängig ist von der Tension des Schwefelwasserstoffs und von der Temperatur. So wird z. B., wenn von zwei gleich concentrirten und gleich stark mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösungen die eine mit Wasser verdünnt wird, die andere nicht, in der verdünnteren Lösung die Abscheidung des Schwefelnickels beträchtlich verzögert. Besonders bemerkens-

(1) Compt. rend. **94**, 1417; Chem. News **45**, 249. — (2) Compt. rend. **94**, 1473, 1595, 1715.

werth ist der Einflufs der Temperatur. Erhitzt man im geschlossenen Gefäfs auf 100°, so wird schon nach wenigen Stunden dieselbe vollständige Ausfällung erzielt, welche bei gewöhnlicher Temperatur erst nach Tagen und Wochen erreicht wird. Die Fällung des Nickels ist unter diesen Umständen um so vollständiger, je verdünnter die Lösung ist. Sie ist so gut wie absolut, wenn man mindestens 1 Liter Wasser auf 1 g Nickelsalz anwendet. Die begünstigende Wirkung der Wärme zeigt sich auch bei den angesäuerten Nickellösungen. Während bei gewöhnlicher Temperatur keine Fällung durch Schwefelwasserstoff mehr eintritt, wenn die freie Säure den vierten Theil der im Salz enthaltenen überschreitet, tritt in der Wärme dieser Punkt erst ein, wenn die freie Säure das 4 bis 5 fache der an Nickel gebundenen beträgt. Durch Zusatz von Schwefelnickel oder Schwefelkupfer läfst sich jedoch auch unter diesen Verhältnissen eine weitergehende Fällung einleiten. Bei diesen Fällungen im geschlossenen Gefäfs und in der Wärme mufs auch auf das Verhältnifs des Volumens der Flüssigkeit zu dem des darüber befindlichen Luftraums Rücksicht genommen werden. Je gröfser der letztere zum ersteren ist, um so langsamer wird die Reaction eintreten. Säuert man die Lösung des Nickelsulfats mit Essigsäure an, so wird bei einem gewissen Verhältnifs der Säure zum Salz die Fällung in der Kälte verhindert, in der Wärme dagegen findet die Fällung statt und zwar so vollständig wie in der neutralen Lösung. — Ganz analoge Versuche hat Er (1) auch mit *Nickelchlorür* ausgeführt und nachgewiesen, dafs das Chlorür viel schwieriger durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird als das Sulfat, wenn auch im Uebrigen dieselben Erscheinungen zu beobachten sind. Ganz allgemein läfst sich daher sagen, die Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Salze des Nickels hängt ab : von dem Verhältnifs der Säure zum Metall; von der Natur der Säure; von der Temperatur; von der Dauer des Experiments; von dem Zustand der relativen Sättigung der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff, d. h. von der Tension

(1) Compt. rend. **95**, 34; Chem. News **46**, 40.

dieses Gases und endlich, in der Wärme, von dem Verhältnisse des Gas- und Flüssigkeitsvolumens innerhalb des geschlossenen Gefäfses.

Nach G. Vortmann (1) erhält man, wenn eine wässerige Kobaltsulfatlösung mit concentrirter Schwefelsäure versetzt und die Flüssigkeit mit dem aus $CoSO_4 . 4 H_2O$ (2) bestehenden Niederschlag so lange erhitzt wird, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen, ein krystallinisches, pfirsichblüthrothes Pulver von *Kobaltsulfat* mit 1 Mol. Krystallwasser, $CoSO_4 . H_2O$. Sehr schön erhält man dasselbe auch, wenn man Purpureokobaltchlorid mit wenig Wasser und concentrirter Schwefelsäure versetzt, bis alles gelöst ist und dann auf dem Sandbad einige Zeit auf 220° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Schwefelsäure abgegossen und das Salz mit kaltem Wasser, worin es wenig löslich ist, gewaschen. Auch beim Kochen mit Wasser geht es nur langsam in Lösung.

Derselbe (3) hat Seine (4) Untersuchungen über *Kobaltamine* fortgesetzt. Zur Darstellung der *Octaminsalze* geht Er jetzt in einfacherer Weise von dem leicht darzustellenden Purpureokobaltchlorid aus, indem Er dieses mit verdünntem Ammoniak unter Zusatz von festem Ammoniumcarbonat auf dem Wasserbade erwärmt und nachdem es vollständig gelöst ist eindampft, wobei die Lösung nach und nach die dunklere kirschrothe Farbe des Octamincarbonats annimmt. War das Purpureochlorid rein, so scheidet sich beim Eindampfen bis auf einen kleinen Rest nichts ab; enthielt es Luteochlorid, so bleibt dieses ungelöst und kann durch Filtration entfernt werden. Daraus ergiebt sich, dafs es nicht nothwendig ist, reines Purpureochlorid darzustellen, sondern dafs es genügt, die oxydirte ammoniakalische Lösung irgend eines Kobaltsalzes mit einer nicht zu geringen Menge Ammoniumcarbonat auf einen kleinen Rest einzudampfen und nach dem Erkalten zu filtriren. Das *Octaminroseochlorid* wird gewöhnlich mit $2 H_2O$ erhalten; bei einer

(1) Ber. 1882, 1888. — (2) Fröhde, JB. f. 1866, 244. — (3) Ber. 1882, 1890 bis 1903. — (4) JB. f. 1877, 265.

Darstellung erhielt Er es aber auch mit $4 H_2O$. Die Chloride der Octaminsalze vereinigen sich mit Quecksilberchlorid in verschiedenen Verhältnissen, welche ebenfalls noch 2 Mol. H_2O enthalten. Wird Octaminroseochlorid in wässeriger Lösung mit Quecksilberchlorid versetzt, so entsteht sofort ein blafsrother krystallinischer Niederschlag, $Co_2(NH_3)_8 . 2 H_2O . Cl_6 . 6 HgCl_2 . 3 H_2O$. *Octaminpurpureochlorid* giebt ein ähnlich zusammengesetztes Doppelsalz, aber ohne Krystallwasser; es ist violettroth, in kaltem Wasser schwer, ziemlich leicht in heifsem löslich und krystallisirt beim Abkühlen in kleinen glänzenden Prismen. Wird die Lösung des Octaminpurpureodoppelsalzes mit etwas conc. Salzsäure versetzt und in einer Schale auf dem Wasserbad erwärmt, so scheiden sich bei einer gewissen Concentration grauviolette Krystallblättchen eines *Quecksilberchloriddoppelsalzes*, $Co_2(NH_3)_8 . Cl_6 . 3 HgCl_2 . H_2O$ ab, und dampft man noch weiter bis nahe zur Trockene ab, so erhält man smaragdgrüne glänzende Nadeln von $Co_2(NH_3)_8 . Cl_6 . HgCl_2$. Das gleiche Doppelsalz mit $1 HgCl_2$ erhält man beim Einfiltriren einer Lösung von Praseochloridnitrat in eine mit Salzsäure angesäuerte Quecksilberchloridlösung. Tropft man die wässerige Lösung des *Praseochlorids* in wässerige Quecksilberlösung, so erhält man einen kleinkrystallinischen grünen Niederschlag, $Co_2(NH_3)_8 . Cl_6 . 2 HgCl_2$. — *Octaminnitrate.* Die aus Kobaltcarbonat bereitete Octamincarbonatlösung giebt mit conc. Salpetersäure einen hellrothen krystallinischen Niederschlag, welcher durch partielle Lösung in Wasser und nochmalige Fällung gereinigt wird. Das kalt gefällte Salz besitzt die Formel $Co_2(NH_3)_8 . (NO_3)_6 . 2 H_2O$. Unter noch nicht genau ermittelten Umständen scheidet sich auch ein Salz mit $1 H_2O$ und eins mit $6 H_2O$ ab. Erhitzt man die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung zum Kochen und versetzt dann mit conc. Salpetersäure, so scheidet sich während des Erkaltens ein wasserfreies Nitrat in kleinen glänzenden dunkelrothen Krystallkörnern ab. Die Nitrate lassen sich auch aus dem Decaminpurpureochlorid auf die oben angegebene Weise darstellen. — *Octaminchromate* enthalten wie die Chloride und deren Doppelsalze 2 Mol. Wasser, die bei 120° noch nicht entweichen.

Octaminchromate. Versetzt man die Octaminpurpureochloridlösung mit Kaliumdichromat, so entsteht ein brauner Niederschlag, welcher durch Umkrystallisiren aus schwach essigs. Lösung in chlorfreien broncebraunen Blättchen $Co_2(NH_3)_8 . 2 H_2O . (CrO_4)_3 . 2 H_2O$ erhalten wird. Fällt man mit neutralem Kaliumchromat, so entsteht ein olivengrüner Niederschlag, $Co_2(NH_3)_8 . 2 H_2O . (CrO_4)_3 . 8 H_2O$, in warmem Wasser mit olivenbrauner Farbe löslich; wird die Lösung mit Essigsäure angesäuert, so wird sie rein braun und beim Erkalten scheidet sich das Chromat mit $2 H_2O$ ab. Werden stark essigsaure Lösungen bis auf einen kleinen Rest eingedampft, so wird ein orangegefärbtes saures Salz $Co_2(NH_3)_8 . 2 H_2O(CrO_4)_2Cr_2O_7 . H_2O$ erhalten. Das *Octaminplatindoppelsalz* fällt als brauner krystallinischer, wenig löslicher Niederschlag aus. Dem *sauren Octamincarbonat* legt Er jetzt die Formel $Co_2O_3 . 8 NH_3 . 4 CO_2 . 3 H_2O$ bei; von den 3 Mol. H_2O sollen jedoch nur 2 Mol. bei 100° entweichen. *Praseochloridnitrat*, $Co_2(NH_3)_8 . (NO_3)_2Cl_4 . 2 H_2O$, erhält man als Nebenproduct bei der Darstellung des Octaminnitrats aus Decaminpurpureochlorid. Wird die stark salpeters. Lösung von dem Octaminnitrat abfiltrirt, so setzen sich nach mehrtägigem Stehen grüne krystallinische Krusten und größere nadelförmige Krystalle dieses Salzes ab. Auch beim Versetzen der tief grünen Lösung des Praseochlorids mit verdünnter Salpetersäure erhält man einen glänzenden krystallinischen Niederschlag des Chloridnitrats. *Praseochloridchromat*, $Co_2(NH_3)_8 . (Cr_2O_7)Cl_4 . H_2O$, entsteht beim Versetzen der Praseochloridlösung mit Kaliumdichromat als gelbgrüner blätterig-krystallinischer Niederschlag, in kaltem Wasser kaum löslich. Neutrales Kaliumchromat fällt erst auf Zusatz von Essigsäure dieselbe Verbindung aus. Platinchloriddoppelsalze des Praseochlorids sind mit Sicherheit nicht bekannt. — *Hexaminsalze*, zu denen besonders das *Dichrokobaltchlorid* von F. Rose zu rechnen ist, lassen sich ebenfalls leicht aus dem Kobaltcarbonat erhalten. Die oxydirte und auf einen kleinen Rest eingedampfte ammoniakalische Lösung des Kobaltcarbonats wird im Vacuum über Schwefelsäure vollständig zur Trockene eingedampft und der fast nur aus Octamincarbonat

bestehende Rückstand in verdünntem Ammoniak gelöst und die Lösung nach Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat auf dem Wasserbad völlig eingedampft; der Rückstand wird mit Wasser übergossen, wieder mit etwas Ammoniumcarbonat versetzt, eingedampft und diefs noch ein drittes Mal wiederholt. Der Rückstand besteht dann aufser Kobaltoxydhydrat fast nur aus Hexamincarbonat, woraus man durch Zusatz von Säuren die betreffenden Hexaminsalze erhält. *Hexaminchlorid* (Dichrokobaltchlorid), $Co_2(NH_3)_6 . Cl_6 . 2H_2O$, scheidet sich beim Erkalten der salzsauren Lösung des Carbonats als feinkrystallinischer schmutziggrüner Niederschlag, der sein Wasser bei 120° nicht vollständig verliert, ab. In kaltem Wasser löst er sich mit blauvioletter Farbe, welche beim gelinden Erwärmen in rothviolett übergeht, indem sich Octaminpurpureochlorid bildet. Versuche, ein Hexaminpurpureochlorid zu erhalten, schlugen fehl; es scheint darnach, dafs die Hexaminsalze noch leichter in Octaminsalze übergehen, als diese in die Decaminsalze. Die wässerige Lösung des Hexaminsalzes wird durch Kalilauge sofort unter Abscheidung von Kobaltoxydhydrat zersetzt; Kaliumdichromat erzeugt bald einen Niederschlag, der aus gelbgrünen Blättchen besteht, die bedeutend gröfser sind, als die aus der Praseochloridlösung erhaltenen. Quecksilberchlorid erzeugt einen blätterig-krystallinischen dunkelgrünen, Platinchlorid erst nach langem Stehen einen geringen hellbraunen flockigen Niederschlag. *Hexaminsulfat*, $Co_2(NH_3)_6 . (SO_4)_3 . 6H_2O$, scheidet sich beim Auflösen des Carbonats in verdünnter Schwefelsäure und Versetzen der Lösung mit Alkohol als kirschroth gefärbtes Oel ab, das durch längeres Verreiben mit absolutem Alkohol allmählich krystallinisch wird, so dafs es sich schliefslich zu einem groben krystallinischen rothen Pulver zerkleinern läfst. Die wässerige violettrothe Lösung wird durch conc. Salzsäure gefällt, der Niederschlag besteht aber aus einem Octaminsalz. *Hexaminnitrat*, $Co_2(NH_3)_6(NO_3)_6 . 8H_2O$, findet sich in dem in verdünnter Salpetersäure am leichtesten löslichen Antheil und kann daraus durch Fällen mit conc. Salpetersäure erhalten werden. Dunkelkirschrothes, an der Luft zerfliefsliches Salz. *Hexamin-*

carbonat, $Co_2(NH_3)_6.(OH)_2.(CO_3)_2.3H_2O$, fällt aus den leichtest löslichen Partieen des Octaminsalzes als violettroth gefärbtes Oel heraus und kann durch Verreiben mit Alkohol krystallinisch erhalten werden. Bei einer anderen Darstellung, als das in wenig Wasser gelöste Oel an der Luft verdunstet wurde, hinterblieb ein krystallinischer Kuchen, dessen Zusammensetzung annähernd dem *neutralen Carbonat* $Co_2(NH_3)_6(CO_3)_3.3H_2O$ entsprach. — *Heptaminsalze* (Derivate des Melanochlorids). Seine Untersuchungen bezogen sich hauptsächlich darauf, zu erfahren, ob die unregelmäfsige Zusammensetzung desselben auch bei anderen Derivaten vorkomme. *Melanochloridchromat*, $Co_2(NH_3)_6(NH_2Cl)Cl_2(Cr_2O_7).H_2O$, fällt aus der nelkenbraunen Lösung des Chlorids auf Zusatz von Kaliumchromat erst beim Ansäuern, oder von Kaliumdichromat sofort als dunkelbrauner lockerer Niederschlag heraus, welcher sich in heifsem Wasser löst, beim Erkalten aber wieder zum Vorschein kommt. Die frisch bereitete wässerige Lösung des Melanochlorids erzeugt mit Platinchlorid sofort einen braunschwarzen Niederschlag $Co_2(NH_3)_6(NH_2Cl)Cl_4.PtCl_4$. Erwärmt man aber die nelkenbraune Lösung des Melanochlorids bis sie roth geworden ist, so wird durch Platinchlorid ein rothbrauner Niederschlag gefällt, welcher 2 Mol. HCl weniger enthält. Die rothe Lösung mufs daher ein basisches Chlorid $Co_2(NH_3)_6(NH_2Cl)Cl_2(OH)_2$ enthalten. Die nelkenbraune Lösung wird durch Quecksilberchlorid nicht gefällt, erst wenn sie durch Stehen oder Erwärmen roth geworden ist, bildet sich ein aus langen blafsrothen Nadeln bestehender Niederschlag, $Co_2(NH_3)_6NH_2Cl.Cl_2(OH)_2.3HgCl_2.H_2O$. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in warmem salzsäurehaltigem Wasser ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in gröfseren Krystallen von bräunlichrother Farbe ab. Ein Sulfat oder Nitrat der Base $Co_2(NH_3)_6NH_2$ darzustellen gelang Ihm nicht.

J. D. Dunn (1) veröffentlicht Beiträge zur Geschichte der *Manganoxyde*. Er constatirt, dafs bei der Reaction von Kaliumpermanganat gegen Mangansulfat nur dann eine Entwickelung

(1) Chem. News **45**, 137 (Newcastle-upon-Tyne Chem. Soc.).

von Sauerstoff stattfindet, wenn eine das Verhältnifs $3 MnSO_4 : 2 MnO_4K$ überschreitende Menge von Kaliumpermanganat zur Anwendung kommt.

V. H. Veley (1) hat Seine (2) Untersuchungen über *Manganoxyde und deren Hydrate* ausführlicher veröffentlicht. Aufser den schon früher (2) beschriebenen Verbindungen hält Er noch die Existenz von Verbindungen, wie $Mn_{24}O_{45}, 8 H_2O$; $Mn_{24}O_{46}, 3 H_2O$; $Mn_{24}O_{46} . 2 H_2O$; $Mn_{24}O_{47} . 2 H_2O$ für wahrscheinlich.

Maquenne (3) hat die Einwirkung des *Ozons auf Manganoxydulsalze* untersucht. Aus der neutralen Lösung des Mangansulfats wird sofort durch Ozon *Manganhyperoxydhydrat* gefällt; in einer schwach angesäuerten sehr verdünnten Lösung entsteht gleichfalls noch ein Niederschlag von Manganhyperoxyd, aber die Flüssigkeit färbt sich dabei schön rosenroth, und wenn die Säuremenge mehr als 10 Proc. der Flüssigkeit beträgt, so entsteht kein Niederschlag mehr; dafür erhält man eine tiefroth gefärbte Lösung, welche die charakteristischen Absorptionsstreifen der *Uebermangansäure* besitzt. Uebersteigt die Menge der Schwefelsäure 30 Proc., so färbt sich die Lösung auch noch stark, aber die Färbung wird nicht mehr durch Uebermangansäure, sondern durch schwefels. Manganoxyd hervorgebracht. Mit concentrirteren Manganlösungen erhält man immer einen Niederschlag, wenn nicht mindestens 50 Proc. freier Schwefelsäure zugegen sind; andernfalls bildet sich die rothe Lösung von Manganisulfat. Beim *salpeters. Manganoxydul* erhält man gleichfalls sofort einen Niederschlag. Ist die Lösung sehr verdünnt und enthält sie zwischen 5 und 48 Proc. Salpetersäure, so bildet sich Uebermangansäure ohne Niederschlag. Bei letzterer Säuremenge deutet die vorhergehende gelbliche Färbung auf die Bildung eines vorhergehenden unbeständigen Manganinitrats. Beim *Manganchlorür* ist die Erscheinung eine ähnliche. Das neutrale Salz wird durch Ozon gefällt, die verdünnte

(1) Chem. Soc. J. 41, 56. — (2) JB. f. 1881, 243. — (3) Compt. rend. 94, 795.

und angesäuerte Lösung giebt Uebermangansäure. Vermehrt man die Menge der Salzsäure, so färbt sich die Flüssigkeit braun und entwickelt Chlor. Das *neutrale Manganacetat* wird gefällt, in angesäuerten Lösungen tritt Braunfärbung ein; es bildet sich keine Uebermangansäure, sondern nur essigs. Manganoxyd.

Al. Gorgeu (1) hat *basische Manganoxydulsalze* dargestellt. Ein *basisches Mangansulfat* $3 MnO . 2 SO_3 . 3 H_2O$ erhält man, wenn man eine heifse Lösung einer 3- bis 5 procentigen Kali- oder Natronlauge in einen grofsen Ueberschufs einer kochenden Lösung von Mangansulfat (20 bis 25 Proc. krystallisirtes Salz) giefst und die Flüssigkeit so lange im Kochen erhält, bis der weifse voluminöse Niederschlag sich in ein schweres rosenrothes Krystallpulver verwandelt hat. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an. Durch rasches Waschen wird weder die Form noch die Zusammensetzung der Krystalle verändert, eine andauernde Berührung mit Wasser zersetzt sie nach und nach, ohne jedoch alle Schwefelsäure zu entziehen. Bei 200° verliert es nichts an Gewicht, bei dunkler Rothgluth geht nur Wasser fort und beim starken Glühen bleibt Mn_3O_4 zurück. Mit den Alkalisulfaten bildet es Doppelsalze, welche unter sich grofse Uebereinstimmung in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften aufweisen. Man erhält sie durch Versetzen einer Mangansulfatlösung bei gleichzeitiger Gegenwart einer äquivalenten Menge von Alkalisulfat mit verdünnter Alkalilösung, bis der Niederschlag sich nicht mehr löst. Dargestellt wurden von Ihm die *Doppelverbindungen* $3 MnO . 2 SO_3 . K_2SO_4 . 3 H_2O$; $3 MnO . 2 SO_3 . (NH_4)_2SO_4 . 3 H_2O$ und $3 MnO . 2 SO_3 . Na_2SO_4 . 3 H_2O$. Das Natriumsalz enthält überdiefs noch Krystallwasser. Es sind perlmutter- oder seideglänzende schwach röthliche mikroskopische Kryställchen des rhombischen Systems, welche sich an trockener Luft verhältnifsmäfsig lange unverändert erhalten. Wasser löst das Alkalisulfat und zersetzt nach und nach das basische Mangansulfat. Bei höherer Temperatur geht zunächst das Wasser

(1) Compt. rend. **94**, 1425; **95**, 82.

fort; das Ammoniumdoppelsalz hinterläfst bei dunkler Rothgluth einen vollkommen löslichen Rückstand von neutralem Mangansulfat. Die andern Salze hinterlassen ein Gemenge von Alkalisulfat, Mangansulfat und Manganoxyd. *Basisches Mangannitrat*, $2MnO.N_2O_5.3H_2O$, wird beim Eingiefsen concentrirter Natronlauge in eine kochende 60 procentige Lösung von Mangannitrat erhalten. Aus der nach einer bis zwei Minuten im Kochen erhaltenen und noch heifs filtrirten Lösung setzen sich beim langsamen Erkalten feine, glänzende, verfilzte Krystallnadeln, welche aus rhombischen Prismen bestehen, ab. Im Dunkeln unveränderlich, bräunen sie sich am Licht und an der Luft nach einiger Zeit. Wasser zersetzt sie rasch in unlösliches Oxydul und neutrales Nitrat; beim Erhitzen werden sie schon unterhalb 100° unter Entwickelung von Wasser und Untersalpetersäure zersetzt. *Manganoxychlorür* wird analog beim Versetzen einer concentrirten heifsen Lösung von Manganchlorür mit starker Natronlauge und längeres Kochen, bis der zuerst gallertartige Niederschlag körnig zu werden anfängt, erhalten. Die Verbindung läfst sich nicht krystallisirt erhalten, sie ist weniger veränderlich an der Luft als Manganoxydulhydrat und wird durch Wasser, selbst kochendes, nur langsam zersetzt. Ihre Zusammensetzung entspricht einer Verbindung von $1MnCl_2$ mit 2 oder 3 MnO.

H. Moissan (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *Chromoxydulsalze* ausführlicher veröffentlicht und sie durch die Beschreibung des *Chromcarbonats*, $CrCO_3$, und *-Phosphats*, $Cr_3(PO_4)_2.H_2O$, vervollständigt.

C. F. Cross und A. Higgin (3) haben das beim Erhitzen von Chromsäure mit Schwefelsäure entstehende unlösliche *Chromoxydsulfat* näher untersucht und der Zusammensetzung $2[(Cr_2O_3)_2\cdot(SO_3)_3].7H_2SO_4$ entsprechend gefunden.

K. Haushofer (4) hat das *Monodichromiphosphat* $H_6(PO_4)_4Cr_2$.

(1) Ann. chim. phys. [5] **25**, 401 bis 421; vgl. auch Bull. soc. chim. [2] **37**, 296. — (2) JB. f. 1881, 226. — (3) Chem. Soc. J. **41**, 113. — (4) Zeitschr. Kryst. **7**, 263.

$16\,H_2O$ krystallographisch untersucht. Krystallsystem asymmetrisch. a : b : c = 0,7282 : 1 : 0,7053. $\alpha = 85^0 17'$; $\beta = 114^0 48'$, $\gamma = 67^0 8'$. Ringsum ausgebildete, nach dem Brachypinakoïd tafelförmige und nach der Axe α prismatische Krystalle der Combination $0P$, $\infty \breve{P} \infty$, $\infty,'P$, $\infty P,'$, $,\bar{P},\infty$. Die Flächen sind in der Regel gewölbt oder geknickt.

Ad. Carnot (1) machte einige Angaben über *Chromoxydphosphat* und dessen Anwendung. Man erhält dasselbe durch Fällen eines schwach angesäuerten Chromoxydsalzes mit phosphors. und essigs. Natron, oder aus einer Chromsäure haltenden Lösung unter gleichzeitigem Zusatz von Natriumthiosulfat. Das gefällte Chromat ist schön grün gefärbt und hat bei 100^0 getrocknet die Zusammensetzung $P_2O_5 . Cr_2O_3 . 6\,H_2O$. Es ist in heifsem Wasser sehr wenig löslich, noch weniger in einer Lösung von essigs. oder salpeters. Ammoniak. Beim Glühen wird es grau und wasserfrei. Es empfiehlt sich zur Fällung des Chroms aus seinen Lösungen bei der Analyse sowie zur Trennung von der Thonerde. Man führt zu diesem Zweck die Chromverbindung in chroms. Salz über, übersättigt mit Essigsäure und fällt die Thonerde mit Natriumphosphat; hierauf versetzt man das zum Kochen erhitzte Filtrat mit Thiosulfat, worauf auch die Fällung des Chroms erfolgt. Er glaubt auch, dafs das hydratische Chromphosphat wegen seiner schönen grünen und beständigen Farbe und wegen seiner Bildung in der Faser selbst in der Färberei eine Anwendung finden könnte.

M. Prud'homme und F. Binder (2) haben die Zersetzung des *Kaliumdichromats* durch Salze zweiwerthiger Metalle näher untersucht. Dieselbe findet statt entweder nach der Gleichung : $K_2Cr_2O_7 + MCl_2 = MCr_2O_7 + 2\,KCl$, oder $K_2Cr_2O_7 + MCl_2 = MCrO_4 + 2\,KCl + CrO_3$. In letzterer Weise reagirt z. B. das Chlorbaryum. Es entsteht neutrales Baryumchromat und freie Chromsäure und man kann dieses Verfahren sogar zur Darstellung freier *Chromsäure* benutzen,

(1) Compt. rend. **94**, 1313; Bull. soc. chim. [2] **37**, 482. — (2) Bull. soc. chim. [2] **37**, 194.

welche man auf diese Weise frei von jeder fremden Säure erhält. Die Dichromate lassen sich danach als eine *molekulare Verbindung* von neutralem Chromat mit Chromsäure betrachten. Man kann thatsächlich viele Dichromate durch directe Einwirkung von 1 Mol. CrO_3 auf 1 Mol. eines neutralen Chromats darstellen; umgekehrt lassen sich durch Behandlung von Kaliumdichromat mit einem Alkali oder einer alkalischen Erde Doppelchromate darstellen. Wendet man Zinkoxydhydrat, Thonerdehydrat, Kupferoxydhydrat, Chromoxydhydrat u. s. w. an und erhitzt dasselbe mit Kaliumdichromat, so bildet sich neutrales Kaliumchromat und ein Chromat der neuen Base. Viele Chromate, welche man durch Sättigen des Oxydhydrats oder Carbonats nicht erhalten kann, lassen sich nach dieser neuen Methode darstellen. Diese Art der Bildung giebt auch Rechenschaft über die Entstehung des chroms. Chromoxyds bei der Behandlung des Kaliumdichromats mit schwefligs. oder thioschwefels. Alkalien, Schwefelwasserstoff u. s. w., es bildet sich zunächst Chromoxydhydrat, das sich mit dem überschüssigen Dichromat zu chroms. Chromoxyd umsetzt.

S. M. Jörgensen (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die Chromammoniakverbindungen fortgesetzt. *Bromopurpureochromsalze.* Das *Bromopurpureochrombromid*, $(Cr_2 . 10 NH_3) Br_2 . Br_4$, bildet sich leicht, wenn man das Chlorpurpureochlorid mit Silberoxyd und Wasser in Roseochromhydrat verwandelt und letzteres mit concentrirter Bromwasserstoffsäure versetzt, wodurch sich Roseochrombromid abscheidet, welches beim Kochen mit der überstehenden Flüssigkeit unter Abscheidung von fast allem Chrom in ein violettes Krystallpulver von Bromopurpureochrombromid übergeht und durch Waschen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure, schliefslich mit Weingeist gereinigt wird. Das Salz ist sogleich fast vollkommen rein, übrigens läfst es sich durch Auflösen in kaltem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure und Einfliefsenlassen der Filtrate in verdünnte Bromwasserstoffsäure, wobei es sich wieder vollständig aus-

(1) J. pr. Chem. [2] 25, 83. — (2) JB. f 1879, 257.

scheidet, reinigen. Andere Methoden zur Darstellung sind: Trocknen des reinen Roseochrombromids bei 100°, wobei es unter Verlust seines Krystallwassers in das Purpureobromid übergeht. Es läfst sich auch direct aus dem Chrombromür nach der von Christensen (1) für das Chlorpurpureochromchlorid angegebenen Methode, Reduciren von Chrombromid mittelst Zink und Bromwasserstoffsäure, erhalten. Das Bromobromid bildet ein violettrothes Krystallpulver, sehr nahe von der Farbe des Chloropurpureokobaltchlorids, das unter dem Mikroskop aus Octaëdern bestehend sich erweist. In Wasser ist es viel schwerer löslich als das Chloropurpureochromchlorid, dagegen weniger als das ihm entsprechende Kobaltsalz. Seine violettrothe wässerige Lösung wird beim Kochen oder Stehen leichter zersetzt als die des Chlorochlorids. Beim Erwärmen seiner schwach angesäuerten Lösung, jedoch nicht bis zum Sieden, und freiwilligem Erkalten geht es in Roseobromid über. In Weingeist, Bromammonium, Bromkalium und verdünnter Bromwasserstoffsäure ist es fast vollständig unlöslich. Beim Kochen mit verdünntem Ammoniak giebt es eine violette Lösung, aus welcher concentrirte Bromwasserstoffsäure beim Erkalten Roseobromid abscheidet. Beim Kochen mit Natronlauge wird es vollständig zersetzt, unter Entwickelung von Ammoniak und Abscheidung von grünem Chromoxydhydrat. Beim Stehen oder Erwärmen mit unterchlorigs. Natron entwickelt das Salz Stickstoff, während Chromsäure in Lösung geht. Die frisch und kalt bereitete gesättigte wässerige Lösung wird durch mäfsig verdünnte Salzsäure vollständig als violettrothes Bromochlorid, durch Jodkaliumlösung als Bromojodid, durch verdünnte Salpetersäure als rothviolettes Bromonitrat gefällt. Kieselflufssäure giebt keinen Niederschlag, Zinksiliciumfluorid fällt dagegen vollständig. Wasserstoffplatinchlorid giebt einen chamois gefärbten, Natriumplatinbromid einen dunkel orangerothen krystallinischen Niederschlag, Natriumquecksilberchlorid rosenrothe mikroskopische Aggregate sehr dünner Nadeln, Natriumquecksilberbromid einen dicken lila-

(1) JB. f. 1881, 234.

rosenrothen Niederschlag halbcentimeterlanger spitzer Nadeln, Kaliumquecksilberjodid chamois gefärbte lange Nadeln, Kaliumchromat einen ziegelbraunen körnigen, aus mikroskopischen rhombischen Tafeln bestehenden Niederschlag. Gegen Silberoxyd und Wasser verhält es sich wie das Chlorochlorid, jedoch liefert es sofort Roseochromhydrat; selbst mit Silbercarbonat wird nicht Bromopurpureocarbonat, sondern Roseocarbonat erhalten. Mit Chlorsilber und Wasser entsteht dagegen Bromopurpureochlorid. *Bromopurpureochromplatinbromid*, $(Cr_2.10NH_3)Br_2.2\,PtBr_6$, ist ein dunkelorangerother krystallinischer Niederschlag, in Wasser wenig löslich, wird durch Bromwasserstoff leicht in Brompurpureochrombromid verwandelt. *Bromopurpureochromchlorid*, ein violettrother Niederschlag aus mikroskopischen Octaëdern bestehend, ist in Wasser leichter löslich als das Bromid, zeigt daher auch manche Reactionen, welche beim Bromid nicht eintreten. So erzeugt concentrirte Siliciumfluorwasserstoffsäure einen prachtvoll glänzenden violettrothen Niederschlag des *Bromosiliciumfluorids*, dessen Tafeln unter dem Mikroskop die Formen $\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$, $\infty\bar{P}\infty$, $0P$, wo $\bar{P}\infty : P\infty = 106^0$ zeigen; unterschwefels. Natron liefert glänzende millimeterlange rothe Nadeln, Kaliumdichromat giebt spärlich breite Aggregate orangerother Nadeln, Wasserstoffplatinchlorid einen pomeranzenrothen Niederschlag, Kaliumquecksilberjodid einen reichlichen, chamois gefärbten Niederschlag von Nadeln; Natriumpikrinat röthlichgelbe Fällung von besen- und garbenförmig vereinigten Nadeln. *Bromopurpureochromnitrat*, $(Cr_2.10\,NH_3)Br_2.(NO_3)_4$. Sehr schön violettrother Niederschlag mikroskopischer Octaëder, leichter löslich als das Bromid, schwieriger als das Chlorid. *Bromopurpureochromchromat*, $(Cr_2.10\,NH_3)Br_2.2\,CrO_4$, ziegelbrauner körniger Niederschlag, beim Erhitzen unter Feuererscheinung verpuffend. — *Jodopurpureochromsalze.* Das *Jodopurpureojodid* bildet sich, wenn Roseochromjodid stark und anhaltend mit concentrirter Jodwasserstoffsäure gekocht wird, oder wenn die chlorhaltigen Rhodochromjodide mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad erwärmt werden. Am einfachsten und sichersten entsteht es, wenn das reine Roseochromjodid auf 110^0

erhitzt wird, wobei es unter Verlust seines Krystallwassers in die berechnete Menge Jodopurpureojodid übergeht. Zur Darstellung anderer Jodopurpureosalze verwandelt man es zweckmäfsig durch Anreiben mit Salzsäure, Filtriren, Waschen mit halbverdünnter Salzsäure, zuletzt mit Weingeist in das leichter lösliche *Jodopurpureochromchlorid*, $(Cr_2 . 10 NH_3)J_2 . Cl_4$. Rothviolettes Krystallpulver, in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Die Lösung, welche sich beim Stehen bald in Roseosalz verwandelt, giebt mit Jodwasserstoffsäure ein blauviolettes Krystallpulver von *Jodopurpureochromjodid,* $(Cr_2 . 10 NH_3)J_2 . J_4$, das schwierig in Wasser, nicht in Jodwasserstoffsäure, sowie in Weingeist löslich ist. Mit Salpetersäure entsteht *Jodopurpureochromnitrat,* $(Cr_2 . 10 NH_3)J_2.(NO_3)_4$, ein schön violettrothes Krystallpulver, röther als das Chlorid und in Wasser viel schwieriger löslich. Bromwasserstoff fällt daraus blauviolettes, aus kleinen Octaëdern bestehendes *Jodobromid,* Wasserstoffplatinchlorid gelbbraunes krystallinisches *Jodopurpureochromplatinchlorid*, Fluorsiliciumzink einen glänzenden krystallinischen violettrothen Niederschlag von unregelmäfsigen, sehr kleinen Krystallen. Es ist hervorzuheben, dafs in der Chromreihe Jodopurpureosalze sich vorfinden, während in der Kobaltreihe solche kaum existenzfähig sind. — In einer weiteren Abhandlung zeigte Er (1), dafs zwischen dem Chromchlorürammoniak und den Purpureosalzen wohl definirte Uebergangsglieder existiren. Leitet man Luft durch die dunkelblaue ammoniakalische Lösung von Chrombromür, so scheidet sich ein blaues krystallinisches Salz ab, das sich beim Behandeln mit kalter verdünnter Bromwasserstoffsäure in ein schön rothes Salz umwandelt, das Er als wesentlich verschieden von dem Purpureobromid als *Rhodochrombromid* bezeichnet. Auch die rosen- bis carmoisinrothen Prismen, welche sich bei der Darstellung des Chlorpurpureochromchlorids (2) abscheiden, bestehen aus Rhodochromchlorid. Die Rhodochromsalze lösen sich in Ammoniak oder Natron mit schön blauer Farbe und aus diesen Lösungen scheidet Weingeist oder Salz-

(1) J. pr. Chem. [2] **25**, 321. — (2) JB. f. 1881, 258.

lösungen basische Rhodosalze als blaue, gewöhnlich krystallinische Niederschläge aus, welche mit Säuren wieder in normale Salze übergehen. Läfst man die blaue Lösung auch nur kurze Zeit stehen, so wird sie carmoisinroth und beim Uebersättigen mit verschiedenen Säuren scheidet sich jetzt eine neue Reihe rother Salze ab, welche Er Erythrochromsalze nennt. Auch die Erythrosalze lösen sich in Ammoniak, aber mit schön carmoisinrother Farbe und aus diesen Lösungen lassen sich durch Weingeist oder neutrale Salzlösungen carmoisinrothe basische, mit dem basischen Rhodosalze isomere Erythrosalze abscheiden. Die Bromide aller vier Reihen gehen beim Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure leicht und vollständig in Bromopurpureochrombromid über. *Normale Rhodochromsalze. Rhodochrombromid*, $(Cr_2.10NH_3).(OH)Br_5.H_2O$, läfst sich auf dreierlei verschiedene Weise erhalten. Aus basischem Rhodobromid. Man löst Chromoxydhydrat in Bromwasserstoffsäure, giefst die grüne Lösung auf das Zink in Christensen's Apparat (1), setzt noch Bromwasserstoff hinzu, und wenn die Lösung vollständig blau erscheint, treibt man die Flüssigkeit in eine Lösung von 150 g Bromammonium in 750 ccm starker Ammoniakflüssigkeit hinüber, worin sich alles mit tiefblauer Farbe löst. Die Flüssigkeit wird von wenig mitgerissenem Zink abgegossen und mittelst eines Luftstroms 15 Minuten oxydirt, während dessen sich ein lackmusblaues Krystallpulver von basischem Rhodochrombromid ausscheidet, das sich rasch absetzt und durch Decantiren getrennt wird. Das rückständige blaue Pulver wird nun mit überschüssiger verdünnter Bromwasserstoffsäure übergossen, wodurch der Niederschlag schön roth wird, indem er sich in normales Rhodochrombromid verwandelt. Durch Waschen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure, Auflösen in kaltem Wasser, Einfiltriren der Lösung in überschüssige Bromwasserstoffsäure, Auswaschen des entstandenen Niederschlags mit Bromwasserstoff, schliefslich Weingeist wird er gereinigt. Oder man löst 1 g Rhodochromchlorid in etwa 60 ccm Wasser bei künstlichem Licht und versetzt das Filtrat mit 10 ccm concentrirter Bromwasserstoffsäure, worauf sich das Rhodobromid abscheidet, das mit verdünnter

(1) JB. f. 1881, 234.

Bromwasserstoffsäure gewaschen wird. Das Erythrochrombromid geht beim Erhitzen auf 100° vollständig und ohne merklichen Gewichtsverlust in Rhodobromid über. Das Rhodochrombromid bildet ein voluminöses, schön rothes Krystallpulver, das unter dem Mikroskop aus feinen Nadeln bestehend erscheint. Es verliert neben Vitriolöl etwa 1 Mol. Wasser. Beim Erhitzen an der Luft beginnt es lange vor Glühhitze unter Erglühen in Chromoxyd überzugehen. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer mit schön violett rother Farbe und neutraler Reaction löslich, schon beim schwachen Erwärmen wird jedoch die Lösung blauviolett und beim Kochen zersetzt sie sich vollständig unter Ammoniakentwickelung und Abscheidung von Chromoxydhydrat. In Bromwasserstoff und Bromammonium ist es unlöslich, mit bromwasserstoffhaltigem Wasser gekocht geht es in Roseochrombromid, mit concentrirter Bromwasserstoffsäure gekocht in Purpureobromid über. Gegen Silbersalze verhalten sich alle fünf Bromatome gleich; mit Silbernitrat entsteht Bromsilber und ein bromfreies Filtrat, mit Chlorsilber bildet sich Rhodochlorid. Das Verhalten gegen verdünnte Alkalien zeigt jedoch, dafs ein Bromatom in eigenthümlicher Weise gebunden ist. Wird das Rhodobromid mit verdünntem Natron oder Ammoniak übergossen, so wird es schön blau und löst sich dann als *basisches Rhodobromid*, $Cr_2 . 10 NH_3 . (OH)_2 . Br_4$, und beim sofortigen Versetzen mit unterschwefels. Natron scheidet sich basisches Rhododithionat als blauer krystallinischer Niederschlag von glänzenden Blättchen ab. Die kalt gesättigte wässerige Rhodobromidlösung zeigt folgende Reactionen : Verdünnte Salzsäure fällt sehr bald und fast vollständig einen schön violetten Niederschlag von Rhodochromchlorid, Bromwasserstoffsäure verhält sich ähnlich; Jodkalium scheidet deutliche, unter dem Mikroskop schmale, schief abgeschnittene, blafsrothe Nadeln von bromhaltigem Rhodojodid ab; verdünnte Salpetersäure fällt vollständig schön blafsrothes Rhodonitrat; Schwefelsäure fällt nicht; Wasserstoffplatinbromid liefert einen scharlachrothen Niederschlag, aus mikroskopischen vierstrahligen Sternen bestehend; Fluorsiliciumwasserstoff giebt reichlichen blafsrothen Nieder-

schlag; Kaliumquecksilberbromid erzeugt einen voluminösen blafsrothen, Ferridcyankalium einen chamois gefärbten, Ferrocyankalium einen blafsrothen Niederschlag, unterschwefels. Natron eine fast vollständige, krystallinische, violettrothe Fällung von kleinen flachen, schief abgeschnittenen Nadeln, chroms. Kali einen voluminösen, chamois gefärbten, kaum krystallinischen, dichroms. Kali einen amorphen chromgelben Niederschlag. Der letztere wird bald ziegelroth und krystallinisch und erscheint dann unter dem Mikroskop in langen dünnen, zu Bündeln vereinigten Nadeln. Phosphors. Natron fällt nicht, pyrophosphors. Natron giebt einen blafsrothen amorphen Niederschlag. *Rhodochromchlorid*, $Cr_2 . 10 NH_3 . Cl_5(OH) . H_2O$, wird erhalten, indem man die kalte Lösung des Bromids in halbverdünnte Salzsäure filtrirt, oder man reducirt die aus 60 g $K_2Cr_2O_7$ erhaltene Chromchloridlösung nach dem Verfahren von Christensen und treibt die blaue Lösung in ein Gemisch von 500 g Salmiak und $^3/_4$ Liter starkem Ammoniak. Es ist jetzt wesentlich, dafs man die dunkelblaue Lösung so schnell als möglich durch freien Sauerstoff oxydirt, was man am besten dadurch erreicht, dafs man die blaue Flüssigkeit auf einmal von dem nicht gelösten Salmiak ab- in einen geräumigen, mit Sauerstoff gefüllten Kolben giefst, der mit einem Sauerstoffgasometer in Verbindung steht, und jetzt etwa 10 Minuten lang durch heftiges Schütteln der Flüssigkeit die Sauerstoffaufnahme befördert. Das abfiltrirte Salz wird zuerst mit einem Gemisch von 2 Vol. Wasser und 1 Vol. Salzsäure und zuletzt einmal mit kaltem Wasser gewaschen, schliefslich in kaltem Wasser gelöst und in ein abgekühltes Gemisch von 2 Vol. Salzsäure und 1 Vol. Wasser einfliefsen gelassen. Es bildet eine voluminöse, blafs carmoisinrothe Krystallmasse, ausschliefslich aus dünnen kleinen Nadeln bestehend. Das eine Molekül Krystallwasser entweicht neben Schwefelsäure, so dafs bei 100° nur noch Spuren davon fortgehen. Es löst sich in etwa 40 Thln. kaltem Wasser mit schöner Carminfarbe; in Salzsäure, Salmiaklösung und in Weingeist ist es unlöslich. Beim Kochen mit schwach salzs. Wasser wird es zu Roseochlorid und beim Kochen mit ver-

dünnter Salzsäure zu Chloropurpureochlorid. Gegen Alkalien verhält es sich wie das Bromid; durch mit Salmiak gesättigte Ammoniaklösung wird es nicht verändert. Wird die blaue Lösung des Salzes in Ammoniak zum Sieden erhitzt, so wird sie tief roth, indem sich basisches Rhodochlorid bildet. Silbernitrat fällt aus Rhodochlorid sofort alles Chlor; mit Silbercarbonat bildet es eine blauviolette, alkalisch reagirende Flüssigkeit, die Rhodochromcarbonat enthält, das durch Weingeist als rothes Oel gefällt werden kann. Mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser bildet das Rhodochlorid eine blaue alkalische Flüssigkeit von Rhodochromhydrat, das sich jedoch schnell in carmoisinrothes Erythrochromhydrat verwandelt. Gegen Reagentien verhält es sich wie das Bromid, mit Wasserstoffplatinchlorid entsteht ein fleischrother Niederschlag in der concentrirten, eine körnig krystallinische orangegelbe Fällung von *Rhodochromplatinchlorid*, $(Cr_2 . 10 NH_3)(OH)Cl_3PtCl_6 . (Cr_2 . 10 NH_3)(OH)Cl . 2 PtCl_6 . 4 H_2O$ in der verdünnten Rhodochloridlösung. Zinnchlorür giebt einen dicken blafsrothen Niederschlag von verfilzten Nadeln; Quecksilberchlorid einen blafsrothen, körnig krystallinischen, Ammoniumoxalat einen glänzend krystallinischen carmoisinrothen Niederschlag, aus Aggregaten kleiner sechsseitiger und rhombischer Tafeln bestehend. Wasserstoffgoldchlorid fällt schöne röthlichgelbe Nadeln von *Rhodochromgoldchlorid*, $(Cr_2.10NH_3)(OH)Cl_3.2AuCl_4.2H_2O$. *Rhodochromjodid*, $(Cr_2.10NH_3)(OH)J_5 . H_2O$, läfst sich aus dem Chlorid durch Doppelzersetzung mit Jodkalium oder Jodwasserstoffsäure nicht ganz chlorfrei erhalten. Es bildet sich jedoch leicht, wenn man Chromjodür in eine Lösung von Jodammonium in Ammoniak übertreibt und durch Einleiten von Luft oxydirt, wobei der Niederschlag schön blau wird. Nach dem Abfiltriren und einmaligem Waschen mit Ammoniak wird der Niederschlag in verdünnte Jodwasserstoffsäure gespült, worin sich etwas Chromoxydhydrat auflöst, während der blaue Niederschlag sich roth färbt und als Rhodojodid vollständig zurückbleibt. Dasselbe wird in kaltem Wasser gelöst und in verdünnte Jodwasserstoffsäure einfiltrirt, wobei es sich als blafs violettrother, seideglänzender Nieder-

schlag, aus sehr kleinen Prismen bestehend abscheidet. Es ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in verdünnter Jodwasserstoffsäure und in Weingeist. Verdünntes Ammoniak oder Natron färbt blau, aber löst nur wenig. Filtrirt man eine kalt gesättigte wässerige Lösung des Salzes in Ammoniak, so färbt sich die Lösung blau, bald aber scheidet sich *basisches Rhodojodid* als sehr schöner indigblauer, glänzend krystallinischer Niederschlag, aus sehr kleinen, aber scharf begrenzten verzerrten Octaëdern bestehend, ab. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gewicht wird es vollständig in Jodopurpureochromjodid verwandelt. *Rhodochromnitrat*, $(Cr_2.10NH_3)(OH).5NO_3$, wird durch Einfliefsenlassen der Lösung des Bromids oder Chlorids in kalte verdünnte Salpetersäure dargestellt. Rosen- bis blafscarmoisinrothe lose krystallinische Masse, welche unter dem Mikroskop als aus sehr kleinen, undeutlich ausgebildeten Nadeln bestehend, häufig zu farrenkrautartigen Aggregaten verwachsen erscheint. An der Luft erhitzt fängt es weit unter Glühhitze Feuer; es ist schwerlöslich in Wasser mit schöner Carmoisinfarbe, fast unlöslich in verdünnter Salpetersäure. Mit concentrirter Salpetersäure wird es vollständig zu Chromoxydnitrat und Ammoniumnitrat zersetzt, so dafs es scheint, dafs Nitratopurpureosalze in der Chromreihe nicht existenzfähig sind. Kocht man Rhodonitrat mit Ammoniak, so wird die kalte blaue Lösung schön roth, enthält aber kein Erythrochromnitrat. Gegen Reagentien verhält es sich wie das Chlorid oder Bromid, nur wird es durch Goldchlorid und Quecksilberchlorid erst auf Zusatz von Salzsäure gefällt. Platinchlorid erzeugt einen rothgelben, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag, der noch Salpetersäure zu enthalten scheint. *Rhodochromsulfat*, $(Cr_2 . 10NH_3)_2(OH)_2 . 5SO_4 . 2H_2O$, entsteht analog beim Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure zu der kalten gesättigten Chloridlösung. Carminrothe krystallinische Fällung, welche unter dem Mikroskop aus ziemlich grofsen, quadratischen und rectangulären Tafeln bestehend erscheint. In kaltem Wasser sehr schwer, in kalter verdünnter Schwefelsäure leicht mit prächtig carminrother Farbe löslich. Ammoniak

wirkt kaum auf das Sulfat ein, in verdünntem Natron löst es sich mit blauer Farbe. Wasserstoffplatinchlorid giebt einen voluminösen blafsrothen Niederschlag aus feinen verfilzten Nadeln. *Rhodochromdithionat*, $(Cr_2 . 10 NH_3)_2(OH)_2 . 5 S_2O_6 . 2 H_2O$, fällt aus der Chloridlösung auf Zusatz von unterschwefels. Natron als blafsrother Niederschlag sehr kleiner Krystalle aus, welche beim Waschen dunkler und carminroth werden. *Basische Rhodochromsalze.* Dieselben entstehen aus den normalen Rhodosalzen durch Einwirkung von Alkalien, indem noch 1 Aeq. des elektronegativen Radicals gegen Hydroxyl ausgetauscht wird. *Basisches Rhodochrombromid*, $(Cr_2 . 10 NH_3)(OH)_2Br_4 . H_2O$, bildet ein schönes, ziemlich dunkelblaues grobes Krystallpulver, aus octaëdrischen Krystallen bestehend. Es verliert neben Schwefelsäure 1 Mol. H_2O, bei längerem Stehen tritt eine geringe Zersetzung ein, wobei sich das Salz lila färbt. Mit Bromwasserstoff oder Bromammonium behandelt geht es in das normale Bromid über. *Basisches Rhodochromchloridjodid*, $(Cr_2 . 10 NH_3)(OH)_2Cl_2J_2$, entsteht auf Zusatz von Jodammonium zu einer Lösung des Rhodochlorids in Ammoniak als dunkelblauer grobkörniger Niederschlag, aus spitzen Pyramiden und ähnlichen Formen bestehend, schwer in Wasser, nicht in Weingeist löslich. *Basisches Rhodochromdithionat*, $(Cr_2 . 10 NH_3)(OH)_2 . 2 S_2O_6 . H_2O$. Die schöne intensiv blaue Lösung eines normalen Rhodosalzes in Ammoniak giebt mit unterschwefels. Natron sofort einen glänzenden hellblauen Niederschlag, aus langen dünnen Schuppen bestehend, weder in Wasser, noch in Ammoniak oder Natron löslich. Beim längeren Liegen wird er roth unter Verlust von Ammoniak, indem er wahrscheinlich in ein Tetramindithionat übergeht. Das veränderte Salz löst sich in kalter, concentrirter Salzsäure und scheidet nach Verlauf von 24 Stunden den gröfseren Theil des Chroms als Chlorotetraminchlorid ab. Die blaue ammoniakalische Lösung der Rhodochromsalze wird aufserdem durch thioschwefels. Natron (blau krystallinisch), chroms. Kali (chamois), phosphors. und pyrophosphors. Natron (blafsroth), Ferrocyankalium (blau amorph), Ferricyankalium (bläulichgrün), Natriumplatinchlorid (grünlichgrau) gefällt. —

Eine dritte Abhandlung Desselben (1) enthält neben ausführlichen Betrachtungen über die Theorie und Constitution der Chromammoniaksalze noch genauere Angaben über die *Erythrochromsalze*. Zur Darstellung des *normalen Erythrochromnitrats* werden 5 g Rhodochlorid mit 50 ccm Wasser und 35 ccm verdünntem Ammoniak übergossen, wobei sich alles zur dunkelblauen Flüssigkeit löst. Bei viertel- bis halbstündigem Stehen wird dieselbe tief carmoisinroth und enthält sodann basisches Erythrochromchlorid. Setzt man jetzt unter gutem Abkühlen 4 bis 5 Vol. verdünnter Salpetersäure zu, so scheidet sich fast alles Chrom als carmoisinrother krystallinischer Niederschlag, aus chlorhaltigem Erythrochromnitrat bestehend, ab. Man löst es auf einem Filter in kaltem Wasser und läfst es in einen grofsen Ueberschufs von verdünnter Salpetersäure einfliefsen, wodurch es chlorfrei erhalten wird. Das lufttrockene Salz bildet ein carmin- bis carmoisinrothes Krystallpulver, das unter dem Mikroskop aus Octaëdern bestehend sich zeigt; bei längerem Liegen zersetzt es sich auch in verschlossenen Gefäfsen; neben Schwefelsäure verliert es gegen 3 Proc. H_2O; bei 100° zersetzt es sich unter erheblichem Gewichtsverlust, wird zuerst dunkelgrün, dann fast schwarz. Es löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser mit schön carminrother Farbe; beim Kochen scheidet sich Chromoxydhydrat ab, ein Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure verhindert jedoch diese Fällung. In verdünnter Salpetersäure ist es unlöslich, in concentrirter löst es sich allmählich mit violetter Farbe, welche bei längerem Stehen bläulich wird. In kaltem verdünntem Ammoniak ist es mit prachtvoller Carminfarbe löslich. In Weingeist ist es ganz unlöslich. Die frisch bereitete Lösung zeigt gegen Reagentien folgendes Verhalten : Verdünnte Salpetersäure scheidet das Salz fast vollständig ab, verdünnte Salzsäure ist ohne fällende Wirkung, concentrirte Säure fällt, jedoch unvollständig; nach 24 Stunden besteht der Niederchlag wesentlich aus Chlorpurpureochlorid. Concentrirte Bromwasserstoffsäure fällt bald und fast vollständig,

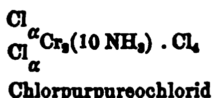
(1) J. pr. Chem. [2] **25**, 398.

verdünnte Schwefelsäure erst auf Zusatz von Weingeist, Kieselflufssäure sofort und vollständig. Platinchlorid fällt nicht, nach Zusatz von Weingeist entsteht ein krystallinischer chamois- bis chocoladefarbener Niederschlag, aus langen dünnen Nadeln bestehend. Wird die Nitratlösung mit Platinchlorid, dann mit Magnesiumsulfat versetzt, so bildet sich beim Schütteln bald ein rother Niederschlag, der unter dem Mikroskop aus sechsseitigen und durch eine Pyramide begrenzten Nadeln bestehend erscheint. Ferricyankalium scheidet schöne, mehrere Millimeter lange dunkelrothe Nadeln, oder aus concentrirterer Lösung einen rothbraunen, aus langen dünnen Nadeln bestehenden Niederschlag ab. Ferrocyankalium giebt einen hellviolettrothen voluminösen, allmählich krystallinischen Niederschlag, Quecksilberchlorid fällt erst auf Zusatz von verdünnter Salzsäure, Natriumquecksilberchlorid und Kaliumquecksilberbromid erzeugen voluminöse, blafsviolette Niederschläge von feinen Nadeln, Goldchlorid und Zinnchlorür fällen nicht, Jodkalium scheidet einen bräunlichrothen Niederschlag von kleinen flachen schiefabgeschnittenen Nadeln ab. Unterschwefels. Natron fällt nicht, erst nach langem Stehen erscheinen ziemlich grofse schöne carmoisinrothe Krystalle des normalen Erythrodithionats. Pyrophosphors. Natron giebt einen hellvioletten amorphen, dichroms. Kali einen rothgelben, käsig voluminösen Niederschlag, chroms. Kali fällt nicht. *Erythrochrombromid*, $(Cr_2 . 10 NH_3)(OH)Br_5 . H_2O$, bildet sich wie das Nitrat, wenn statt durch Salpetersäure die Fällung durch Bromwasserstoffsäure erfolgt. Schön carmoisinrothes Krystallpulver, das sich unter dem Mikroskop aus langen, flachen, oftmals zerklüfteten Nadeln bestehend zeigt. Ueber Schwefelsäure verliert es allmählich alles Wasser, bei 100° geht es ohne erheblichen Gewichtsverlust in Rhodochromchlorid über. Es löst sich leicht in kaltem Wasser mit tief carmoisinrother Farbe, die wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Ammoniakentwickelung und Abscheidung von Chromoxydhydrat; wenig Bromwasserstoffsäure beugt dieser Zersetzung vor. Gegen Silberoxyd verhalten sich alle fünf Bromatome gleich, es entsteht Erythrochromhydrat, mit Chlorsilber geht es

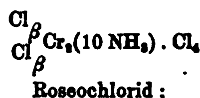
in Erythrochlorid über, Silbernitrat scheidet gleichfalls alles Brom als Bromsilber ab. *Erythrochromsulfat*, $(Cr_2 . 10 NH_3)_2 (OH)_2 . 5 SO_4$, wird beim Versetzen der Lösung des Bromids mit verdünnter Schwefelsäure und Weingeist erhalten. Blaſscarmoisinrother Niederschlag von sehr kleinen Nadeln. *Erythrochromchloridjodid*, $(Cr_2 . 10 NH_3)(OH)ClJ_4 . H_2O$, entsteht beim Auflösen von festem Jodkalium in einer concentrirten wässerigen Erythrochloridlösung. Krystallinische Fällung, aus mikroskopischen Prismen bestehend. *Erythrochromplatinchlorid*, $(Cr_2 . 10 NH_3)_2 . (OH)_2(PtCl_6)_5 . 10 H_2O$, scheidet sich auf Zusatz von Weingeist zu der mit Platinchlorid versetzten Lösung des Erythronitrats als krystallinischer, hell chocoladebrauner Niederschlag von dünnen, mit bloſsem Auge deutlich unterscheidbaren Nadeln ab. Erythrochlorid giebt mit Platinchlorid fast augenblicklich einen siegelrothen krystallinischen Niederschlag aus Kreuzen und Sternen bestehender Aggregate, der beim Auswaschen mit Wasser sich allmählich in die chocoladefarbenen Nadeln verwandelt. Es scheint daraus hervorzugehen, daſs das ursprünglich gebildete Salz $(Cr_2 . 10 NH_3)(OH)Cl . 2 PtCl_6$ war und dieses durch Wasser zersetzt wird. Die *basischen Erythrosalze* verhalten sich zu den normalen Erythrosalzen wie die basischen Rhodosalze zu den normalen; sie sind gewöhnlich carmoisinroth und finden sich in den roth gewordenen Lösungen der Rhodosalze in Ammoniak. *Basisches Erythrochrombromid*, $(Cr_2 . 10 NH_3)(OH)_2Br_4 . H_2O$. Das normale Bromid löst sich in Ammoniak mit dunkelcarminrother Farbe. Versetzt man diese Lösung mit Weingeist bis zur bleibenden Trübung, so scheiden sich bald Krystalle des basischen Salzes ab. Schön violettrothe stark glänzende Krystallblätter oft von Centimeterlänge, unter dem Mikroskop als flache, schief abgeschnittene, gestreifte und hohlmeiselförmig ausgekehlte Nadeln erscheinend, leicht löslich in Wasser mit ganz schwach alkalischer Reaction; auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure fällt das normale Salz heraus, dagegen wird es nicht durch Bromammonium in das normale Salz übergeführt. Die wässerige Lösung wird durch Weingeist gefällt, Ferrocyankalium erzeugt eine reichliche lilarothe krystallinische Fällung; Ferri-

cyankalium fällt nicht, auf Zusatz von Ammoniak erscheint ein röthlich chamois gefärbter undeutlicher Niederschlag; chroms. Kali fällt nicht; Kaliumquecksilberbromid giebt einen dicken lilafarbenen, aus kleinen Nadeln bestehenden, Natriumplatinchlorid einen reichlichen, ziegelrothen, körnig erscheinenden Niederschlag, unterschwefels. Natron giebt schön carmoisinrothe Nadeln des *basischen Erythrochromdithionats*, $(Cr_2 . 10 NH_3)(OH)_2 (S_2O_6)_2 . 2 H_2O$, das man auch erhält, wenn man zu der concentrirten Lösung des Erythrobromids unterschwefels. Natron und dann wenig Natron hinzusetzt. Bei 100° verliert es alles Wasser und wird schön violett. Es löst sich nicht in kaltem Wasser, dagegen reichlich in Salzsäure auf und aus der salzs. Lösung scheidet sich nach einiger Zeit Tetraminchromchlorid ab. Das basische Erythrodithionat ist in reinem Wasser nicht, sehr leicht löslich aber nach Zusatz von ganz wenig Salpeter-, Salz- oder Bromwasserstoffsäure. *Basisches Erythrochromnitrat*, $(Cr_2 . 10 NH_3)(OH)_2(NO_3)_4 . 3^1/_2 H_2O$, wird genau wie das Bromid, nur mit Anwendung von Erythronitrat dargestellt. Glänzende carmoisinrothe, bis 1 cm lange Blätter, aus spitzen rhombischen oder sechsseitigen Tafeln bestehend. Beim Stehen zersetzt es sich allmählich unter Ammoniakentwickelung. Es löst sich in kaltem Wasser mit rothvioletter Farbe, aus der Lösung wird durch verdünnte Salpetersäure das normale Nitrat, durch unterschwefels. Natron das basische Dithionat gefällt. — Aehnliche *basische Roseosalze* wie in der Rhodo- und Erythroreihe lassen sich aus den Roseosalzen des Chroms wie des Kobalts erhalten. Kocht man 5 g Nitratopurpureokobaltnitrat mit 60 bis 70 ccm verdünntem Ammon, so löst sich alles mit violetter Farbe; versetzt man dann die ammoniakalische Lösung mit 6 g unterschwefels. Natron in concentrirter Lösung, so scheidet sich auf Zusatz von Weingeist *basisches Roseokobaltdithionat*, $(Co_2 . 10 NH_3)(OH)_2(S_2O_6)_2 . 4 H_2O$, als schön carmoisinrother Niederschlag, aus glänzenden rhomboïdalen Tafeln oder monoklinen Octaëdern bestehend, ab. Es löst sich schwierig in Wasser mit violettrother Farbe, leicht in ganz verdünnter Salzsäure, wobei es in normales Roseosalz übergeht; in Salmiaklösung löst es sich gleich-

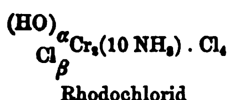
falls leicht unter Ammoniakentwickelung. *Basisches Roseochromdithionat*, $(Cr_2 . 10 NH_3)(OH)_2(S_2O_6)_2 . 4 H_2O$, wird ganz analog dem vorigen Salz aus Roseochrombromid dargestellt und ist in Aussehen und Eigenschaften dem Kobaltsalz ganz ähnlich. — Die *Isomerie* der basischen Roseo-, Rhodo- und Erythrochromsalze erklärt sich am einfachsten durch die Annahme, daſs das hexavalente Doppelchromatom drei verschiedenartige Valenzen besitzt. Bezeichnet man mit α diejenige Valenz, an welcher sich die radicalen Atome Chlor u. s. w. in den Purpureosalzen, β diejenige, an welcher das basische Hydroxyl in den basischen und die entsprechenden elektronegativen Radicale in den normalen Rhodosalzen und γ diejenige, an welcher die entsprechenden Radicale in den Erythrosalzen gebunden sind, so erhält man folgende Symbole :



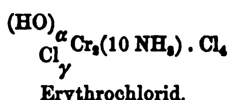
Chlorpurpureochlorid



Roseochlorid ;



Rhodochlorid



Erythrochlorid.

Bezüglich weiterer theoretischer Betrachtungen über die Bildung und Zusammensetzung der Chromammoniakverbindungen muſs auf die Abhandlung verwiesen werden.

O. v. d. Pfordten (1) hat nachgewiesen, daſs die gelbe oder rothbraune Lösung, welche man schlieſslich bei der Reduction der *Molybdänsäure* in salz- oder schwefels. Lösung durch Zink erhält, ein noch niedereres Oxyd als Mo_2O_3 enthält. Wird die Lösung nach der Methode von Zimmermann (2), welche den Zutritt der Luft vermeidet, durch Eintragen in überschüssige Permanganatlösung und Zurücktitriren mit Ferrosulfat bestimmt, so weisen übereinstimmende Resultate auf die Formel Mo_5O_7 $= 2 Mo_2O_3 . MoO$ hin.

(1) Ber. 1882, 1925. — (2) Dieser Bericht S. 327 und den analyt. Theil.

F. Parmentier (1) hat den beim Stehen der Lösungen von molybdäns. Ammoniak sich abscheidenden gelben krystallinischen Niederschlag näher untersucht und gefunden, dafs derselbe aus reinem *Molybdänsäurehydrat,* $MoO_3 . 2 H_2O$ (2), besteht. Es sind kleine miteinander verwachsene Krystalle des monoklinen Systems, sehr wenig löslich in Wasser und in Säuren; sie verwittern und verlieren im trockenen Vacuum die Hälfte und bei 200° vollends alles Wasser, unter Zurücklassung einer bläulichweifsen Masse. Freie und kohlens. Alkalien lösen sie ohne Rückstand und geben beim Verdampfen gewöhnliche Molybdänate.

Derselbe (3) hat die Einwirkung des *Kaliumdimolybdänats auf einige Oxyde* näher untersucht. Erhitzt man in zugeschmolzenen Röhren *Thonerde, Eisen-* oder *Chromoxydhydrat* mit einer wässerigen Lösung von Kaliumdimolybdänat auf 150°, so erhält man krystallisirte Doppelsalze, welche in Wasser löslich sind und durch Umkrystallisiren gereinigt werden können. Ein Ueberschufs von Wasser zersetzt dieselben jedoch unter Abscheidung von Sesquioxydhydrat und Bildung eines sauren Molybdänats. Das *Aluminiumdoppelsalz*, das sich am leichtesten bildet, hat die Zusammensetzung $Al_2O_3 . 2 K_2O . 10 MoO_3 . 15 H_2O$ oder $AlH_3 . (MoO_4)_3 . 2 (KHMoO_4) . 5 H_2O$. Auch die wasserfreien Oxyde des Eisens und Aluminiums werden von geschmolzenem Kaliumdimolybdänat angegriffen. Wenn man diese Oxyde mit dem Molybdänat auf einer dem Schmelzpunkt des letzteren nahen Temperatur erhält, so lösen sie sich auf und beim Auflösen der Schmelze in kochendem Wasser krystallisiren beim Erkalten die obigen Doppelsalze heraus. Wenn man jedoch die Temperatur der geschmolzenen Mischung erhöht, so findet Zersetzung der Doppelsalze statt und es bildet sich Korund oder Eisenglanz. Die Menge der krystallisirten Oxyde vermehrt sich mit der Temperatur und man kann schliefslich

(1) Compt. rend. 95, 839. — (2) Vgl. Millingk, Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., 2 (2. Abth.), 170. — (3) Compt. rend. 94, 1713.

zu einer vollständigen Abscheidung der Oxyde gelangen. Erniedrigt man die Temperatur, so findet der umgekehrte Vorgang wieder statt, die Krystalle lösen sich auf, indem sich wieder ein Doppelsalz bildet. Aehnliche Reactionen haben sicher bei der Bildung der *Mineralien* eine Rolle gespielt.

F. Mauro und R. Panebianco(1) theilen vorläufige Untersuchungen über die *Fluoride und Oxyfluoride des Molybdäns* mit. Löst man Molybdänpentachlorid in einer concentrirten Lösung von Fluorkaliumfluorwasserstoff, so erhält man eine in grünblauen Blättern krystallisirende Verbindung, welche man noch leichter durch Lösen des Molybdändioxydhydrats in siedender concentrirter Lösung des obigen Reagenses darstellen kann. Im letzteren Falle erhält man jedoch, außer der grünblauen Verbindung, auch noch durch Eindampfen des purpurfarbenen Filtrats eine Sesquioxydverbindung. Der grünblaue Körper bildet sehr feine perlmutterglänzende rhombische Blätter, welche mit Ausnahme der Farbe und des Krystallsystems dem Niob-, Molybdän-, Wolframoxyfluorkalium ähnlich erscheinen. Die neue Verbindung, $MoOFl_3 . 2 KFl . H_2O$, löst sich in Säuren mit einer dem Kupfersulfat ähnlichen Farbe; die wässerige Lösung ist rothbraun und enthält nicht mehr dieselbe Substanz. Kaliumpermanganat und ammoniakalische Silberlösung wird reducirt. Mit Ammoniak erhält man einen Niederschlag von Molybdändioxyd. Die Lösung in Fluorwasserstoffsäure giebt himmelblaue dünne Kryställchen, welche meistens zu kugelförmigen Aggregaten vereinigt sind. Wird Molybdändioxydhydrat in eine heiſse aber verdünnte Lösung von Fluorwasserstofffluorkalium eingetragen, so erhält man eine rothbraune Lösung, welche beim Erkalten ein röthliches Pulver absetzt, das in Wasser gelöst rothbraune Krystalle liefert, die noch nicht genauer untersucht sind. Wendet man statt Fluorwasserstofffluorkalium das entsprechende Ammoniumsalz an, so erhält man prachtvolle rothbraune, stark glänzende Krystalle, welche einer Verbindung $MoX_4 . n KFl (X = O$ oder $Fl)$ entsprechen müssen. Dieselben können auch aus Molybdän-

(1) Gazz. chim. ital. 12, 180; Ber. 1882, 2509.

pentachlorid erhalten werden. Beim Lösen derselben in concentrirter Fluſssäure erhält man eine himmelblaue Flüssigkeit, aus welcher grünblaue und nadelförmige Krystalle anschieſsen, welche der Kaliumverbindung ähnlich sind. Aus der beim Behandeln des Molybdändioxydhydrats mit Fluorwasserstofffluorkalium entstehenden purpurfarbenen Flüssigkeit setzen sich violette, dem Chromalaun ähnliche Schüppchen ab, deren Lösungen bei vorsichtigem Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag von Molybdänsesquioxydhydrat erzeugen, mit überschüssigem Ammoniak dagegen klar bleiben. — Sie haben ferner ähnliche Untersuchungen mit dem *Wolfram* ausgeführt. Zur Reduction der Wolframsäure diente Ihnen gewöhnlich Zink oder Cadmium und Fluorwasserstoffsäure. Reducirt man wolframs. Ammon mit Zinn und Fluorwasserstoffsäure, so erhält man eine stark gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich gelbe metallglänzende Krystalle ausscheiden, welche an Wöhler's Natriumwolframbronze erinnern und deren genauere Untersuchung Sie sich vorbehalten (1).

W. Gibbs (2) hat Seine (3) Untersuchungen über complexe anorganische Säuren fortgesetzt. *Phosphormolybdänsäure mit* $5\,MoO_3$. Die Salze dieser Reihe sind schon von Zenker (4) dargestellt worden; die freie Säure läſst sich nicht erhalten, da dieselbe in freie Phosphorsäure und in die Säure der $24\,MoO_3$-Reihe zerfällt. Ihre neutralen Salze enthalten sechs Atome einwerthigen Metalls. Das *Ammoniumsalz*, $5\,MoO_3 . P_2O_5 . 3(NH_4)_2O . 7\,H_2O$, wird leicht erhalten, wenn man fünf Moleküle Ammoniummolybdänat und zwei Moleküle Ammoniumphosphat zusammen löst und verdampft, wobei sich schöne prismatische Krystalle mit Glasglanz ausscheiden. Es löst sich leicht in heiſsem, weniger in kaltem Wasser. Wird Ammoniumphosphat in heiſsem Wasser gelöst und Molybdänsäure in kleinen Portionen hinzugefügt, so löst es sich auf und es scheidet sich bald ein weiſses krystallinisches Salz aus von der Zusammensetzung : $5\,MoO_3$.

(1) Vgl. eine Bemerkung von O. von der Pfordten, Ber. 1882, 2975. — (2) Am. Chem. J. **3**, 402. — (3) JB. f. 1881, 281. — (4) J. pr. Chem. [1] **58**, 256.

P_2O_5 . $3(NH_4)_2O$. $5MoO_3$. P_2O_5 . $2(NH_4)_2O$. H_2O . — $7H_2O$.
Arsenmolybdänsäure. Verbindungen der Arsensäure und Molybdänsäure sind schon von Seyberth (1) und Debray (2) beschrieben. Werden Lösungen von Ammoniumarseniat und saurem Molybdänat miteinander gemischt, so fällt ein schön weißer krystallinischer Niederschlag zu Boden, der in kaltem Wasser nahezu unlöslich, in kochendem sich löst, aber eine trübe Lösung giebt. In Ammoniak löst er sich leicht. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $16MoO_3 . As_2O_5 . 5(NH_4)_2O . H_2O . 8H_2O$. Mit Kaliumarseniat entsteht ein analoges Kaliumsalz. Eine Lösung von Arsensäure giebt in Lösungen des sauren Ammonium- oder Kaliummolybdänats einen schönen weißen krystallinischen Niederschlag, der in kaltem Wasser unlöslich ist und mit großen Mengen siedenden Wassers eine trübe Lösung bildet. — Er giebt schließlich eine Zusammenstellung der bis jetzt bekannten Phosphor- und Arsenmolybdänate und entwickelt Seine Ansichten über die Constitution dieser complicirten Säuremoleküle.

J. Lefort (3) hat Seine (4) Untersuchungen über die Einwirkung der *Arsensäure und Phosphorsäure auf Natriumwolframate* ausführlicher veröffentlicht.

D. Klein (5) berichtet über eine neue Reihe von *Borwolframaten.* Er hatte früher (6) ein Natriumsalz beschrieben, welchem man die Formel $12WoO_3 . Bo_2O_3 . 2Na_2O . 2H_2O . 21H_2O$, als auch $15WoO_3 . Bo_2O_3 . 2Na_2O . 2H_2O . 27H_2O$. beilegen konnte und nun gesucht, durch Darstellung weiterer Salze dieser Reihe die Zusammensetzung dieses Salzes festzustellen. Das *Baryumsalz* erhält man durch Versetzen einer heißen Lösung des obigen Natriumsalzes mit einer in der Siedehitze gesättigten Lösung von Chlorbaryum, wobei man vermeiden muß, die Flüssigkeit im Kochen zu erhalten, weil die bei der Reaction in Freiheit gesetzte Salzsäure eine Zersetzung des borwolframs. Baryts ver-

(1) JB. f. 1874, 281. — (2) JB. f. 1874, 282. — (3) Ann. chim. phys. [5] **25**, 200. — (4) JB. f. 1881, 285. — (5) Bull. soc. chim. [2] **37**, 202. — (6) JB. f. 1881, 290.

anlassen würde. Beim Erkalten setzt sich ein weifser Niederschlag ab, den man durch Auflösen in heifsem Wasser reinigt, wobei eine zu häufige Wiederholung dieser Operation vermieden werden mufs. Die Zusammensetzung entspricht am besten der Formel : $14\,WoO_3 . Bo_2O_3 . 3\,BaO . 5\,H_2O$. Es gehört daher einer neuen Reihe der *Quatuordeciwolframate* an. Das *Kaliumsalz* der gleichen Reihe, $14\,WoO_3 . Bo_2O_3 . 3\,K_2O . H_2O . 21\,H_2O$, erhält man in sehr feinen Nadeln durch Zersetzung des Baryumsalzes mit Kaliumsulfat. Das *Silbersalz*, $14\,WoO_3 . Bo_2O_3 . 3\,Ag_2O . H_2O . 7\,H_2O$, in ähnlicher Weise erhalten, bildet ein weifses Krystallpulver, fast unlöslich in kaltem Wasser. Vermeidet man bei der Zersetzung des Natriumsalzes durch Chlorbaryum einen Ueberschufs des letzteren, so erhält man ein krystallinisches *Doppelsalz*, $14\,WoO_3 . Bo_2O_3\,(3^1/_2\,BaO, 1^1/_2\,Na_2O) . 6\,H_2O . 29\,H_2O$. In ähnlicher Weise erhält man ein krystallinisches *Strontiumnatriumsalz*, $14\,WoO_3 . Bo_2O_3 . (3^1/_2\,SrO, 1^1/_2\,Na_2O) . 6\,H_2O . 29\,H_2O$. Es ist möglich, dafs diese Salze nicht eigentliche Doppelsalze, sondern nur molekulare Verbindungen der beiden Salze sind. Die freie Boroquatuordeciwolframsäure konnte Er nicht erhalten. Bei der Zersetzung des Quecksilbersalzes und Verdampfen im Vacuum wurde stets Wolframsäurehydrat abgeschieden.

F. Parmentier (1) hat Seine (2) Untersuchungen über *Silicomolybdänsäure* fortgesetzt. Die freie Säure, $SiO_2 . 12\,MoO_3 . 26\,H_2O$, erhält man durch Zersetzen des Quecksilberoxydulsalzes mit Salzsäure und Verdunsten der Lösung in grofsen gelben durchsichtigen glänzenden Krystallen, tetragonale Oktaëder, welche bei 45° in ihrem Krystallwasser schmelzen und sich oberhalb 100° zersetzen. Sie sind sehr löslich in Wasser und verdünnten Säuren; die Lösung giebt mit Basen krystallisirbare Salze, überschüssige kohlensaure Alkalien und Ammoniak zersetzen sie jedoch unter Fällung von Kieselsäure. Die Silicomolybdänsäure zeigt, abgesehen von der verschiedenen Darstellungsweise und geringeren Beständigkeit, grofse Analogie mit der Phosphorwolframsäure. Beide werden durch die Salze des

(1) Compt. rend. 94, 213. — (2) JB. f. 1881, 284.

Thalliums, Silbers und Quecksilberoxyduls, Alkaloïde und substituirte Ammoniake gefällt. Das Lithium- und Natriumsalz sind löslich, die Oxyde des Rubidiums und Cäsiums werden dagegen gefällt. Das phosphormolybdänsaure Ammoniak ist unlöslich, das silicomolybdänsaure fällt dagegen nur in concentrirter Lösung als Niederschlag aus. Das phosphormolybdäns. Kalium ist unlöslich, das silicomolybdäns. Kalium ist dagegen löslich, was zur Unterscheidung der beiden Säuren, sowie auch (nach Obigem) *zur Trennung und Abscheidung von Rubidium und Cäsium* dienen kann. Nach Ihm ist die Silicomolybdänsäure das empfindlichste *Reagens auf Cäsiumverbindungen.*

C. Zimmermann (1) hat begonnen, Seine Untersuchungen über das *Uran* ausführlicher mitzutheilen. In der ersten Abhandlung sind aufser der Beschreibung der schon im vorigen Jahresbericht (2) angeführten krystallisirten Alkaliuranate noch Beobachtungen über die Reductionsproducte der *Uranylsalze* enthalten. Er gelangt hierbei zu folgenden Resultaten : Uranylsalze werden in schwefels. Lösung durch Zink nur zu Uranosalzen reducirt, welche sich aufs schärfste durch Kaliumpermanganatlösung bestimmen lassen. Uranylsalze werden durch Zink und Chlorwasserstoff in Uransesquichlorid, Ur_2Cl_6, übergeführt, welches sich durch aufserordentliche Unbeständigkeit auszeichnet und mit dem von Peligot (3) dargestellten Uransubchlorür identisch ist. Die Suboxydulverbindungen von Guyard (4) existiren nicht. Die Urano- und Suburanosalze zeichnen sich durch höchst charakteristische Absorptionsspectren aus. Im Zusammenhang damit hat Er auch die Reduction der *Chromisalze,* welche sich leicht durch Zink und Schwefelsäure erreichen läfst, genauer untersucht. Bezüglich der genaueren Beschreibung der Absorptionsspectren der Uran-, sowie der Chromi- und Chromosalzlösungen mufs auf die Abhandlung verwiesen werden. Ueber eine Modification der Chamäleontitrirung bei Gegenwart von Salzsäure, sowie eine neue mafsanalytische Methode zur Bestim-

(1) Ann. Chem. **213**, 258 bis 329. — (2) JB. f. 1881, 292. — (3) Ann. Chem. Pharm. **43**, 266. — (4) JB. f. 1863, 692.

mung von Uran- und Chromverbindungen, siehe den analytischen Theil dieses Berichts. — In einer zweiten Abhandlung begründet Er (1) das *Atomgewicht* des Urans, Ur = 240, durch die Bestimmung der Dampfdichte des Uranobromids und Uranochlorids, sowie durch die directe Bestimmung der spec. Wärme des metallischen Urans noch weiter. Das *Uranobromid*, $UrBr_4$, läfst sich leicht erhalten, wenn man reines Uranoxydoxydul mit Kohle innig gemengt in einem Strom von trockener Kohlensäure, welche mit absolut trockenen Bromdämpfen beladen ist, zum Glühen erhitzt. Dicht hinter der erhitzten Stelle setzt sich ein in dickeren Schichten dunkelbraun bis schwarz erscheinender Körper in Form glänzender Blättchen ab, welche beim Erhitzen schmelzen, einen braunen Dampf bilden und sich an den nächstliegenden kälteren Theilen rasch und unverändert wieder verdichten. Es löst sich leicht und unter Zischen mit grüner Farbe in Wasser. Erhitzt man es in einem mäfsigen Strom von reinem Wasserstoff, so entweicht Bromwasserstoff und es bildet sich ein aus dunkelbraunen nadelförmigen sehr hygroskopischen Krystallen bestehendes *Uransubbromür*, Ur_2Br_6. Dasselbe ist in Wasser unter starker Wärmeentwicklung löslich und die dunkelroth gefärbte Lösung giebt das höchst charakteristische Absorptionsspectrum des Uransubchlorürs. Mit Luft geschüttelt färbt sich die Lösung schmutzig braun, dann schmutzig grün und nimmt schliefslich die smaragdgrüne Farbe der Uranosalze an. Die Dampfdichte des Uranobromids nach der V. Meyer'schen Methode (2) in einer Stickstoffatmosphäre bestimmt ergab im Mittel 19,46 (berechnet für $UrBr_4$ = 19,36). Das *Uranochlorid*, $UrCl_4$, wurde ganz analog durch Glühen eines Gemenges von Uranoxydoxydul und Kohle im mäfsigen Chlorstrom erhalten. Es bildet sich ein leichtes braunes Pulver von Uranpentachlorid und eine dunkelgrüne bis schwarze, mit Krystallen durchsetzte Masse, gröfstentheils aus Tetrachlorid bestehend. Um das Pentachlorid zu entfernen, wird dieses Product längere Zeit im Kohlensäurestrom stark erhitzt, wobei das Pentachlorid in Tetrachlorid und

(1) Ann. Chem. **216**, 1 bis 26. — (2) JB. f. 1878, 30.

Chlor zerfällt. Die Dampfdichte des Uranochlorids wurde zu 13,3 gefunden, für $UrCl_4$ berechnet sich 13,21. Da die Angaben über Uranosalze gröfstentheils unrichtig angegeben werden, so theilt Er in einem Anhang die wichtigeren Reactionen der Uranosalze mit. Kali- oder Natronhydrat erzeugt einen voluminösen hellgrünen unlöslichen Niederschlag von Uranohydroxyd, der sich bei Luftzutritt rasch verändert und in braunschwarzes Uranoxydoxydulhydrat übergeht. Ammoniak erzeugt gleichfalls einen hellgrünen flockigen Niederschlag mit denselben Eigenschaften. Alkalicarbonate erzeugen einen weifsgrünen, im Ueberschufs des Fällungsmittels leicht löslichen Niederschlag; Ferrocyankalium giebt sofort einen gelbgrünen, Ferricyankalium einen rothbraunen, Schwefelammonium einen hellgrünen, rasch dunkelbraun werdenden Niederschlag. Ein Zusatz von Weinsäure verhindert die Fällung durch Ammoniak, Schwefelammonium und fixe Alkalien. Baryumcarbonat fällt schon in der Kälte vollständig. Zur weiteren Bestätigung des Atomgewichts des Urans (Ur = 240) hat Er noch eine Bestimmung der spec. Wärme des metallischen Urans ausgeführt. Das *Uranmetall* stellte Er durch Reduction von Uranochlorid mit Natrium, unter einer Schichte von Chlornatrium dar, wobei Er sich eines ähnlichen eisernen Cylinders mit aufschraubbarem Deckel bediente, wie von Nilson und Pettersson (1) bei der Darstellung von Beryllium benutzt worden war. Erhitzt man nur zur Dunkelrothgluth, so wird das Uran im pulverförmigen Zustand erhalten. Steigert man aber die Temperatur bis zur Weifsgluth, so erhält man mehr oder minder grofse silberglänzende Kugeln. Das geschmolzene Uran besitzt einen silberähnlichen Metallglanz, läfst sich etwas hämmern, jedoch nicht zu dünnen Platten ausschlagen und besitzt eine bedeutende Härte, welche dem des Stahls nahe kommt. An der Luft bedeckt es sich nach und nach mit einem stahlblauen Häutchen, das allmählich schwarz wird; bei höherer Temperatur oxydirt es sich energisch : unter Erglühen und Funkensprühen bildet sich um die Kugeln eine voluminöse Hülle von Uranoxyd-

(1) JB. f. 1878, 241.

oxydul, welche den inneren Theil des Metalls vor Verbrennung und Oxydation schützt. Das pulverförmige Uran verbrennt schon bei 150 bis 170° mit grofsem Glanz. Erhitzt man es im trockenen Chlorgas, so wird es bei circa 150° unter grofser Licht- und Wärmeentwicklung in Tetrachlorid übergeführt. Bromdampf verwandelt es bei 240° ohne Lichtentwicklung zum Theil in Tetrabromid. Durch Joddampf wird es nur sehr schwierig unter Bildung von etwas Uranojodid angegriffen. Während geschmolzenes Uran von Salpetersäure (spec. Gewicht 1,305) nur sehr langsam oxydirt wird, verwandelt es sich im feinvertheilten Zustande rasch in Uranylnitrat. In verdünnter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte langsam, rascher beim Erwärmen unter Wasserstoffentwicklung, zu Uranosulfat; concentrirte Schwefelsäure wirkt auf pulverförmiges Uran stark unter lebhafter Entwicklung von schwefliger Säure ein. Starke und verdünnte Chlorwasserstoffsäure lösen es unter stürmischer Wasserstoffentwicklung auf; es entsteht zunächst eine hyazinthrothe Lösung von *Uransubchlorür*, Ur_2Cl_6, die nach und nach, rasch beim Schütteln, eine rein grüne Farbe annimmt und dann Uranochlorid, $UrCl_4$, enthält. Aus den Lösungen von Zinn-, Gold-, Platinchlorid, Kupfersulfat, Mercuri- und Silbernitrat werden die Metalle durch Uran gefällt. Das spec. Gewicht des geschmolzenen Urans bestimmte Er zu 18,685 (auf Wasser von 4° und den leeren Raum bezogen). Die spec. Wärme fand Er im Mittel = 0,02765, woraus sich durch Multiplication mit 240 die *Atomwärme* 6,64 berechnet, welche der mittleren Atomwärme der dem Dulong-Petit'schen Gesetze gehorchenden Elemente sehr nahe entspricht. Die von Mendelejeff auf Grund des periodischen Gesetzes gemachte Annahme, dafs das Uran das Atomgewicht 240 und mit dem Chrom, Molybdän und Wolfram nahe verwandt sei, wird durch diese Untersuchungen in jeder Weise bestätigt.

A. Ditte (1) hat krystallisirte Uranate auf trockenem Wege dargestellt. *Natriumuranat*, UrO_4Na_2, erhält man durch

(1) Compt. rend. **95**, 988.

Erhitzen von grünem Uranoxydoxydul, Ur_3O_8, mit geschmolzenem Kochsalz in einem Platintiegel, dessen Boden beträchtlich stärker erhitzt wird als der mittlere und obere Theil. Es bildet sich bald auf der Oberfläche der geschmolzenen Masse rings an den Wänden des Tiegels ein Ring von Krystallen, welche in fest gewordenem Kochsalz eingebettet sind und welche nach dem Behandeln mit Wasser in schönen glänzenden grünlichgelben Blättchen zurückbleiben. Sie sind nicht in Wasser, aber leicht löslich in verdünnten Säuren. Erhitzt man nach Entfernung des Rings den Tiegel aufs Neue, so läfst sich ein zweiter, jedoch weniger umfangreicher erhalten und bald giebt die Substanz, welche unangegriffen auf dem Boden des Tiegels bleibt, keine Abscheidung von Krystallen mehr. Wird aus dieser Masse durch Wasser das Kochsalz entfernt, so hinterbleibt eine tiefgrüne, durchaus krystallinische Masse, aus Uranoxydul, UrO_2, und dem intermediären Oxyd $Ur_2O_5 = UrO_2 . UrO_3$ bestehend. Das letztere löst sich in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, während Uranoxydul, UrO_2, als schwarzer krystallinischer Rückstand hinterbleibt. Mengt man dem Kochsalz vor dem Erhitzen etwas Natriumcarbonat bei, so sind die Resultate nahezu dieselben, nimmt man jedoch ein Gemenge von gleichen Theilen Chlornatrium und kohlens. Natron, so verwandelt sich ohne Hinterlassung eines Rückstandes alles Uran in krystallisirtes Uranat. Setzt man der Schmelze von grünem Uranoxyd und Kochsalz etwas Natriumchlorat zu, so wird nach und nach, aber sehr langsam, alles in Krystalle des Uranats verwandelt. Erhitzt man eine Mischung des grünen Oxyds und Natriumchlorats für sich allein, so findet unter Feuererscheinung augenblickliche Umwandlung in Uranat statt, das aber nicht krystallisirt ist. Zusatz von Soda mäfsigt die Reaction, liefert aber dasselbe Product. Es genügt jedoch, das gebildete Product mit Kochsalz unter den erwähnten Bedingungen zusammenzuschmelzen, um die Umwandlung in krystallisirtes Uranat herbeizuführen. Nach diesen drei Methoden läfst sich jedes beliebige Uranat erhalten. Es verdient noch bemerkt zu werden, dafs sich das Uranat des Natriums leichter bildet, als das des Kaliums. *Calciumuranate.* Erhitzt man

grünes Uranoxyd mit Chlorcalcium, so bildet sich gleichfalls ein Ring, aus welchem durch Waschen mit Wasser Krystalle von UrO_4Ca isolirt werden können, während auf dem Boden des Tiegels das Gemenge von Ur_2O_5 und UrO_2 enthalten ist. Wird das durch Erhitzen des grünen Oxyds mit Calciumchlorat resultirende amorphe Calciumuranat mit geschmolzenem Chlorcalcium oder Kochsalz behandelt, so erhält man gelbgrüne Blättchen von *Calciumdiuranat*, Ur_2O_7Ca. In ähnlicher Weise lassen sich auch *Strontiumurunat*, UrO_4Sr, und *-diuranat*, Ur_2O_7Sr, sowie *Baryumuranat*, UrO_4Ba, und *-diuranat*, Ur_2O_7Ba, in Form gelbgrüner Blättchen, welche in Wasser nicht, in verdünnten Säuren leicht löslich sind, erhalten.

Nach Wiesner (1) erhält man beim Fällen des *Uranylnitrats* mit Kaliumchromat nicht, wie Berzelius annahm, Uranylchromat, $UrO_2 . CrO_4$, sondern *kaliumhaltige Urandoppelchromate*, von denen Er folgende darzustellen vermochte : $UrO_2 . CrO_4 . K_2CrO_4 . H_2O$; $3(UrO_2CrO_4) . 2K_2CrO_4 . 7H_2O$; $4(UrO_2CrO_4) . 3K_2CrO_4 . 7H_2O$ und $3(UrO_2CrO_4) . K_2CrO_4 . 14H_2O$. Dieselben zersetzen sich mit Wasser. Das letztere Salz krystallisirt in seideglänzenden goldgelben Nadeln. Er ist der Ansicht, daſs diese verschiedenen Verbindungen Zersetzungsproducte eines bei der Fällung sich bildenden ursprünglichen Körpers durch Wasser sind.

D. Tommasi (2) hat über die Stabilität des *Kupferoxydhydrats* (3) gegen alkalische und Salzlösungen bei gewöhnlicher und höherer Temperatur Untersuchungen angestellt. Der Einfluſs verschiedener Lösungen auf die Entwässerungstemperatur des Kupferoxydhydrats ergiebt sich aus folgender Tabelle :

Kupferoxydhydrat	+ Na_2CO_3	zu 5 Proc.	50°
„	+ KCl	„ 10 „	71°
„	+ NaOH	„ 10 „	74°
„	+ H_2O		77°
„	+ $NaC_2H_3O_2$	„ 10 „	78°
„	+ Na_2SO_4	„ 10 „	79°

(1) Chem. Centr. 1882, 777; Ausz. aus Anzeiger der böhm. Naturf.-Versamml. — (2) Bull. soc. chim. [2] **37**, 197. — (3) JB. f. 1881, **260**.

Kupferoxydhydrat	+ NaOH	zu 1 Proc.		83°
"	+ NaOH	" 0,5 "		84°
"	+ KBr	" 10 "		85°
"	+ $KClO_3$	" 10 "		85°
"	+ KJ	" 10 "		86°.

Bei Gegenwart von Chlorcalcium, Mangansulfat und Zucker bleibt das Kupferoxydhydrat selbst bei 100° noch blau. In manchen Fällen genügt eine Spur gewisser Salze, z. B. Mangansulfat, um die Bildung des wasserfreien Oxyds zu verhindern.

E. J. Maumené (1) hat die Einwirkung des *Ammoniaks auf Kupferoxyd* näher untersucht und ist zu folgenden Resultaten gelangt. Das *Oxyd des Cuprammoniums*, $(NH_3)_2CuO$, existirt nicht. Ferner sind die sogenannten Cuprammoniumsalze nicht die Verbindungen einer Säure mit dem Cuprammoniumoxyd, sondern dieselben enthalten immer mehr als 1 Aeq. NH_3 auf 1 Aeq. Kupfer. Das Sulfat ist $(NH_3)_2CuSO_4 . 2NH_3$; das Carbonat $(NH_3)_2CuCO_3 . (NH_3CO_2)_2$; das Phosphat $[(NH_3)_2Cu]_2 P_2O_7(NH_3)_4$ zusammengesetzt (2).

A. Steinmann (3) hat die von Merz und Weith (4) beim Erhitzen einer concentrirten Kupfervitriollösung auf 240 bis 250° entstehende grüne krystallinische Ausscheidung näher untersucht. Der Körper, ein *basisches Kupfersulfat*, $6CuO . 2SO_3 . 3H_2O$, bildet aus Körnern oder kleinen Warzen bestehende Krusten, welche leicht zerfallen, in Wasser nicht, in warmen Säuren leicht löslich sind. Die Verbindung nähert sich in ihrer Zusammensetzung am ehesten demjenigen basischen Sulfat, welches von Roucher (5) beim Eintragen von geglühtem Kupfervitriol in kochendes Wasser erhalten wurde.

A. Étard (6) hat Seine (7) Untersuchungen über die *Cuproso-Cuprisulfite* fortgesetzt. Wird das Chevreul'sche Salz $Cu_2SO_3 . CuSO_3 . 2H_2O$, das bei Abschlufs der Luft von

(1) Compt. rend. 95, 223. — (2) Maumené giebt folgende Formeln in Aequivalentgewicht: $SO_3(CuOH_3N, H_3N)$; $(CO_2)_2(H_3N)_2CuO$; $PO_5(CuO)_2(H_3N)_4$. — (3) Ber. 1882, 1412. — (4) JB. f. 1880, 330. — (5) JB. f. 1860, 193. — (6) Compt. rend. 94, 1422, 1475. — (7) JB. f. 1881, 260.

Natriumdisulfit nicht verändert wird, mit einer concentrirten Lösung dieses Salzes befeuchtet und in einer flachen Schale der Luft ausgesetzt, so findet Oxydation und Aufnahme von Natriumdisulfit statt. Es bildet sich ein schönes chromgelbes, aus unlöslichen Prismen bestehendes Salz, $S_{14}O_{43}Cu_{12}Na_8 . 18 H_2O$, oder $S_8O_{32}(\acute{C}u_2)\ddot{C}u_2\ddot{C}u_8Na_2H_2 . S_8O_{24}H_{24} . 5 H_2O$. (?), d. i. *saures Cuprosocuprinatriumoctosulfit.* Durch schweflige Säure wird es in das Chevreul'sche Salz zurückverwandelt. Das Octosulfit läfst sich auch noch durch Schütteln von wasserfreiem Kupfersulfat mit einer Lösung von Natriumdisulfit (spec. Gewicht 1,26) in einem offenen Ballon, oder durch Mischen einer Lösung von gewöhnlichem Kupferacetat mit überschüssigem Natriumdisulfit in der Kälte erhalten. Der zuerst entstehende flockige Niederschlag krystallisirt sehr bald in der Kälte. Wenn man bei der Darstellung dieses Salzes aus dem Chevreul'schen einen Ueberschufs von Natriumdisulfit nimmt, oder allgemeiner, wenn man das gelbe Salz selbst mit Natriumdisulfit in der Kälte und bei Luftzutritt behandelt, so bilden sich tief braunrothe kugelige Aggregate, aus glänzenden rothen Krystallblättchen bestehend, welche in trockenem Zustand einen Goldglanz wie manche Platindoppelcyanide besitzen. Dieses Salz bildet sich auch häufig, wenn man ein Kupferoxydulsalz bei Gegenwart von Natriumdisulfit an der Luft oxydirt. Die Krystalle des neuen Salzes besitzen nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether die Zusammensetzung: $S_8O_{28}Cu_4Na_8 . 9 H_2O$ oder $S_8O_{32}\acute{C}u_2\ddot{C}u_2(H_{16})Na_8H_2$. Setzt man eine ungenügende Menge von schwefliger Säure oder Natriumdisulfit zu einer Lösung von Kupferacetat, so erhält man nach Péan St. Gilles einen gelben flockigen Niederschlag, $Cu_2SO_3 . CuSO_3 . 5 H_2O$, welcher sich von dem Chevreul'schen Salz nur durch seine molekulare Beschaffenheit und durch ein Mehr von 3 Mol. Wasser unterscheiden soll. Allein trotz der Leichtigkeit, mit welcher dieses Salz sein Wasser verliert, ist es nicht möglich, es in das Chevreul'sche Salz umzuwandeln. Dagegen gelingt dieses leicht, wenn man es mit schwefliger Säure in der Kälte digerirt. Um diese Umwandlung näher kennen zu lernen, hat Er das Salz von Péan wiederholt dargestellt. Seine übereinstimmen-

den Analysen führen zur Formel $S_8O_{27}Cu_{10}(Cu_2).26H_2O$, oder $S_8O_{32}\acute{C}u_2\acute{C}u_2\H{C}u_8(H_8)H_2.21H_2O$, d. h. es ist ein saures *Cuproso-Cuprioctosulfit.* Dadurch wird es erklärlich, warum sich dieses Salz durch Trocknen nicht in das Chevreul'sche Salz verwandeln kann. Das saure Cuprocuprioctosulfit bietet zwei interessante Reactionen dar; erstens wird es durch Einwirkung der schwefligen Säure in das Chevreul'sche Salz übergeführt. Das Molekül spaltet sich entweder in 4 Theile, oder, wie auch angenommen werden kann, das Chevreul'sche Salz selbst besitzt ein viermal so grofses Molekulargewicht, $S_8O_{24}(\acute{C}u_2)_4\H{C}u_4.8H_2O$. Zweitens geht es unter dem Einflufs des Natriumdisulfits in das schon erwähnte gelbe Cuprocuprinatriumoctosulfit über. Es ist daher anzunehmen, dafs das Péan'sche Salz der Vorgänger sowohl des Salzes von Chevreul, als auch des gelben natriumhaltigen Octosulfits ist.

Derselbe (1) hat durch Einleiten von schwefliger Säure in die erhitzte Lösung von Kupferacetat in Essigsäure ein *wasserhaltiges schwefligs. Kupferoxydul* dargestellt. Die Lösung des Kupferacetats färbt sich zuerst tief blau; bald scheidet sich ein schwerer, aus weifsen perlmutterglänzenden Blättchen bestehender Niederschlag ab. Man giefst schnell die noch heifse Lösung ab und wäscht ihn mit Wasser, Alkohol und Aether. Die Krystalle sind hexagonale Tafeln und haben die Zusammensetzung $Cu_2SO_3.H_2O$. — Ein zweites *Cuprosulfit* von der gleichen Zusammensetzung erhält man, wie schon Rogojski (2) gezeigt hat, wenn man das Cuproammoniumsulfit mit wässeriger schwefliger Säure längere Zeit digerirt, oder noch leichter, wenn man das entsprechende Cupronatriumsulfit $Cu_2SO_3.Na_2SO_3.2H_2O$ mit schwefliger Säure behandelt; das weifse Doppelsalz verwandelt sich fast augenblicklich in ziegelrothe Prismen von Cuprosulfit, $Cu_2SO_3.H_2O$. Es existiren somit zwei isomere Kupferoxydulsulfite, ein weifses vom spec. Gewicht 3,83 bei 15° und ein rothes vom spec. Gewicht 4,46. Das erste scheint Ihm

(1) Compt. rend. **95**, 36; im Ausz. J. pr. Chem. [2] **26**, 527. — (2) JB. f. 1851, 366.

das normale, dem weifsen Chlorür und Acetat correspondirende zu sein; das zweite *(isoschwefligs. Kupferoxydul)* hält Er für ein Polymeres desselben. Als Bestätigung dieser Annahme betrachtet Er die Thatsache, dafs durch Digestion des weifsen Salzes mit schwefliger Säure im zugeschmolzenen Rohr das rothe Salz erhalten wird. — Ueber Derivate dieser isomeren Kupfersulfite macht Derselbe (1) folgende Angaben. Behandelt man das weifse tafelförmige Sulfit mit Natriumdisulfit, so erhält man ein weifses krystallisirtes, in Wasser unlösliches Salz $Cu_2SO_3 . Na_2SO_3 . 11 H_2O$. Dieses Salz entspricht dem Chevreul'schen Salz und den gewöhnlichen Doppelsulfiten des Kupferoxyduls, $Cu_2SO_3 . M_2SO_3 . 2 H_2O$, welche durch Einwirkung von Natriumdisulfit auf verschiedene Kupferlösungen erhalten werden. Es enthält wie diese nur zwei Atome Schwefel und unterscheidet sich von den letzteren nur durch einen gröfseren Wassergehalt. Das *Cuproïsosulfit* giebt mit einer concentrirten Lösung von Natriumdisulfit gelinde erwärmt eine ganz andere Verbindung. Es bildet sich ein ausgesprochen chamois gefärbtes Salz, $S_8O_{32}(Cu_2)_3Na_{16}H_{10} . 43 H_2O$, welches der Reihe der Octosulfite angehört, und wodurch hervorgeht, dafs auch das rothe *Cuprosulfit* ein acht mal so grofses Molekulargewicht besitzt und daher der Formel $S_8O_{32}(Cu_2)_8H_{16}$ entspricht.

Nach P. Haushofer (2) sind, wie schon G. Rose erkannte, die polyëdrisch begrenzten Körner, zu welchen der *Pyromorphit* nach längerem Schmelzen erstarrt, keine einfachen Krystalle, sondern Aggregate, obwohl ihre Form grofse Uebereinstimmung mit gewissen tesseralen Krystallen zeigt. Zerdrückt man solche Körner vorsichtig, so liefern sie zahlreiche durcheinander gelagerte Lamellen, an denen wiederholt ein Winkel von 46° gemessen werden konnte. Bei der Schmelzung des Pyromorphits wird Chlorblei abgespalten und nach genügendem Erhitzen schliefslich *Bleiorthophosphat* $Pb_3P_2O_8$ resp. $Pb_9P_6O_{24}$ erhalten.

(1) Compt. rend. **95**, 137. — (2) Zeitschr. Kryst. **7**, 264.

A. Fehrmann (1) empfiehlt zur Darstellung von *Bleihyperoxyd*, eine concentrirte, 50 bis 60° warme Chlorbleilösung solange mit Chlorkalklösung zu versetzen, bis eine filtrirte Probe auf weiteren Chlorkalkzusatz keine braune Färbung mehr erzeugt. Man filtrirt dann ab und wäscht unter Luftabschlufs gut aus.

A. Ditte (2) hat die Zersetzung der *Bleisalze durch Alkalien* näher untersucht. Fügt man zu in Wasser suspendirtem Bleichlorid etwas Kalilauge, so verschwindet nach einigen Augenblicken die alkalische Reaction und man kann diefs mit demselben Erfolge noch mehrmals wiederholen. Dabei verändert sich auch das Bleichlorid, zuerst färbt es sich schwach gelb, dann vermehrt es sein Volumen und schliefslich verwandelt es sich in eine weifse Masse, welche die ganze Flüssigkeit erfüllt. Von diesem Augenblicke an bringt ein weiterer Zusatz von Alkali eine dauernde basische Reaction hervor. Der weifse Körper, aus einer Menge durchscheinender weifser, strahlenförmig vereinigter Nadeln bestehend, ist ein *Bleioxychlorid*, $PbCl_2 . 2 PbO$. Dasselbe löst sich ohne Veränderung in verdünnten Alkalilaugen (circa 110 g im Liter). Mit Zunahme der Concentration der Kalilauge ändert sich das Oxychlorid allmählich unter Graufärbung und verwandelt sich schliefslich rasch in die Blättchen des wasserfreien Oxyds, welche sich am Boden ansammeln. Behandelt man umgekehrt bei gewöhnlicher Temperatur das *Bleioxydhydrat* mit Chlorkalium, so wird die Flüssigkeit sofort alkalisch, das Oxyd färbt sich etwas gelb und vermehrt sein Volumen in Folge der Bildung der Nadeln des Oxychlorids. Diefs geht so lange fort, bis die frei werdende Kalilauge die nöthige Concentration erreicht hat, um ihrerseits auf das Oxychlorid einzuwirken. Es entsteht dann ein Zustand, in welchem sich die beiden entgegengesetzten Reactionen das Gleichgewicht halten. Das Bleioxychlorid verändert sich am Licht und färbt sich langsam an der Oberfläche braunroth; ein Ueberschufs von Kalilauge zerstört die Färbung, indem Bleioxyd entsteht. Wie

(1) Ber. 1882, 1882. — (2) Compt. rend. 94, 1180.

Bleichlorid verhalten sich auch Bleibromid und -jodid. Auch die Amphidsalze des Bleis, z. B. Bleinitrat, werden durch vorsichtigen Zusatz von Alkalihydrat unvollständig zersetzt und geben zuerst basische Salze von verschiedener Zusammensetzung. Eines derselben, *basisches Bleinitrat*, $Pb(NO_3)(OH)$, kann leicht in krystallisirter Form erhalten werden. Wenn man den Niederschlag, welchen ein schwacher Ueberschufs von Ammoniak in einer Bleinitratlösung hervorbringt, bei Gegenwart von viel Wasser einige Monate sich selbst überläfst, so wandelt er sich in schöne glänzende octaëdrische Krystalle vom spec. Gewicht 5,930 bei 0° um. Kalihydrat giebt in schwachem Ueberschufs zugesetzt auch nicht Bleioxydhydrat, sondern ein *basisches Nitrat* $Pb(NO_3)_2 . 5 PbO$. — Eine zweite Abhandlung Desselben (1) beschäftigt sich mit der Einwirkung des *Kali's auf Bleioxyd*. Fügt man zu einer gewissen, in Wasser suspendirten Menge von Bleioxydhydrat nach und nach Kalihydrat, so nimmt zuerst die Menge des in Lösung gehenden Oxyds regelmäfsig mit der Concentration der alkalischen Flüssigkeit zu. Erreicht jedoch die Menge des Kalis 30 g auf 100 g Wasser, so vermindert sich das Gewicht des gelösten Bleioxyds zuerst, um sich dann wieder mit der Menge des Kalihydrats zu vermehren. Zugleich verwandelt sich das amorphe Hydrat in kleine durchscheinende Kryställchen und die Löslichkeit nimmt dann wieder regelmäfsig zu, bis die Lösung ungefähr 40 g Kali auf 100 g Wasser enthält. Hier erfährt sie nochmals eine plötzliche Verminderung, um dann von da an auf neuen Zusatz von Kali wieder zuzunehmen. Die Erklärung dieser Beobachtung ergiebt sich aus der geringen Stabilität des Bleioxydhydrats. In den verdünnteren alkalischen Lösungen ist das Bleioxydhydrat löslich; werden sie concentrirter, so bildet sich ein neues krystallisirtes Hydrat, $3 PbO . H_2O$, das sich nun als solches löst, um bei noch gröfserer Zunahme von Kali in wasserfreies Oxyd überzugehen, das sich von da an löst. Die angeführten Beobachtungen wurden bei 25° ausgeführt, dieselben Erscheinungen finden jedoch

(1) Compt. rend. **94**, 1310.

bei allen Temperaturen statt, nur geht die Zersetzung des Hydrats um so leichter vor sich, je heifser dieLösung ist. Die beste Methode, um das Hydrat $3PbO . H_2O$ zu erhalten, ist, eine Lösung, welche 10 bis 30 Thle. KOH auf 100 Thle. Wasser enthält, mit Bleioxydhydrat bei einer Temperatur zu sättigen, bei welcher noch keine Zersetzung in wasserfreies Oxyd eintritt. Beim Erkalten scheidet sich dann das wasserärmere Hydrat in schönen durchsichtigen Krystallen (hexagonale Prismen vom spec. Gewicht 7,592 bei 0°) aus. Das wasserfreie Bleioxyd läfst sich in sehr verschiedenen Formen erhalten. Erhitzt man das Hydrat mit einer Lösung von 13 KOH auf 100 H_2O, so scheidet es sich in kleinen grünlichgelben voluminösen leichten Blättchen vom spec. Gewicht 9,1699 ab. Mit einer Lösung von 23 KOH auf 100 H_2O erhält man glänzende schwefelgelbe Krystalle vom spec. Gewicht 9,2089. Mit einer heifsen Lösung von 30 KOH auf 100 H_2O erhält man beim Erkalten kleine compacte schwere, schwach bräunliche Nadeln vom spec. Gewicht 9,8835. Fügt man nach und nach Kalihydrat, bis 40 KOH auf 100 H_2O kommen, zu dem Bleihydroxyd und überläfst die Flüssigkeit sich selbst einige Tage bei 20°, so erhält man grofse glänzende Lamellen und eine blätterige grünlichgraue harte und compacte Masse vom spec. Gewicht 9,5605. Wird eine Lösung von 18,5 g KOH in 100 g H_2O heifs mit Bleioxyd gesättigt, so erhält man nach dem Erkalten lange glänzende, fast schwarzgrüne Nadeln vom spec. Gewicht 9,4223. Alle diese verschiedenen Varietäten des Oxyds bestehen aus kleinen durchsichtigen Krystallen, deren Farbe von der Dicke der Schichten abhängt. Beim Erhitzen werden sie roth und beim Erkalten schwefelgelb; ihre Dichte nimmt um so mehr zu, je häufiger sie erhitzt werden. Wird jedoch Bleioxydhydrat mit einer gesättigten Lösung von Kalihydrat gekocht, so erhält man schöne, tief rosarothe Blättchen, deren Form (es sind quadratische Tafeln oder Würfel mit wenig entwickelten Octaëderflächen) wesentlich von den vorhergehenden abweicht. Ihr spec. Gewicht ist 9,3757. Das Bleioxyd krystallisirt daher in zwei bestimmt verschiedenen Formen. Die eine Modification ist rosaroth und krystallisirt in Würfeln, die andere

bildet verlängerte rhombische Blättchen und zeigt aufserordentlich verschiedene Farbennuancen, vom blassen Grünlichgelb bis zum tiefsten Schwarzgrün.

J. Meschercerskij (1) hat die Darstellung von *wismuthsaurem Baryum* durch Zusammenschmelzen von Wismuthoxyd, Baryt und chlors. Kali oder Salpeter versucht, ohne jedoch Präparate von constanter Zusammensetzung zu erhalten, hauptsächlich, weil dieselben beim Behandeln der Schmelze mit Wasser sich unter Sauerstoffentwicklung zersetzten. Es wurden schwarze Rückstände mit röthlicher oder bräunlicher Nuance erhalten, deren Sauerstoffgehalt gröfser war, als der Bildung von Bi_2O_3 entsprach. Es hatten sich somit Superoxyde gebildet. Auch Kalk und Magnesia liefern bei analoger Behandlung keine wismuthsauren Salze. Beim Zusammenschmelzen mit Salpeter wird die Baryumverbindung reicher an Sauerstoff, in einem Falle entsprach dieselbe nahezu der Formel $14 BaO . 5 Bi_2O_5 (?) BiO_2 . 3 H_2O$.

F. W. Fletscher und H. P. Cooper (2) haben ein gelbes *Wismuthoxyjodid* durch Behandeln von basischem Wismuthnitrat mit Jodkalium, oder durch Eingiefsen einer sehr verdünnten Lösung von Wismuthnitrat in eine Mischung von Jodkalium und Natriumacetat dargestellt. Gelber Niederschlag, wenig löslich in Essigsäure, wird durch kochendes Wasser nicht zersetzt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $BiJ_3 . 5 Bi_2O_3$ oder $3 BiOJ . 4 Bi_2O_3$.

Markownikoff (3) theilt einige Beobachtungen über die molekulare Umwandlung des *Zinns* bei starker Temperaturerniedrigung (4) mit. Er hat nachgewiesen, dafs wenn einmal das Zinn anfängt in den krystallinischen Zustand überzugehen und in Pulver zu zerfallen, diese Umwandlung fortdauert, auch wenn es wieder der gewöhnlichen Temperatur ausgesetzt wird. Da diese Umwandlung nur bei einem Theil der gleich-

(1) Chem. Centr. 1882, 778; im Ausz. aus Zurn. rusk. chim. obsc. **14**, 280. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 250. — (3) Bull. soc. chim. [2] **37**, 347 (Corresp.). — (4) Vgl. JB. f. 1880, 331.

zeitig geschmolzenen Gegenstände beobachtet werden konnte, so scheinen aufser der Temperatur noch andere Umstände von Einflufs zu sein.

M. P. Muir und C. E. Robbs (1) haben die Einwirkung der Schwefelsäure auf *Zinn* näher untersucht :

Concentration der Säure	20 bis 25°	110 bis 120°
$7\,H_2SO_4 . 2\,H_2O$ . . .	Geringe Einwirkung, kein H_2S, schwach S, Spur von SO_2.	Spur von H_2S, reichlich SO_2 und viel S.
$H_2SO_4 .\ H_2O$ . . .	Spur von H_2S, kleiner Niederschlag von S.	Wenig H_2, entschieden H_2S, viel SO_2 und wenig S.
$H_2SO_4 . 3\,H_2O$ . . .	Keine Einwirkung.	H_2S in Menge, SO_2 nur spurenweise, kein S.
$H_2SO_4 . 5\,H_2O$ . . .	Keine Einwirkung.	H_2 mit Spur von H_2S.

R. Weber (2) hat, veranlafst durch Beobachtungen, dafs in der Pulverfabrik zu Spandau der feuchte Pulversatz beim Mischen und Verdichten auf dem Läuferwerke mehrmals entflammt und dafs das Zinnbleiloth der an den Walzen angebrachten bronzenen Abstreicher stark angegriffen war, die Einwirkung der *Salpetersäure auf Zinn* genauer untersucht. Nachdem Er zunächst constatirt hatte, dafs feuchter Salpeter auf Zinn nicht einwirke, wurde geschabtes Zinn oder Stanniol mit Salpetersäure verschiedener Concentration zusammengebracht, und dabei nachgewiesen, dafs wenn die Lösung unter Abkühlung mit Eiswasser erfolgt, keine Gasentwicklung eintritt; und dafs selbst bei Anwendung starker Säure nur die Hälfte des Zinns als Nitrat gelöst wird. Zur Darstellung des reinen *Zinnoxydulnitrats* löste Er oxydfreies braunes Zinnoxydul in Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht unter Abkühlung mit Eiswasser bis zur Sättigung auf, wobei sich beim Abkühlen auf —20° reichliche Mengen von wasserhellen, dem Kaliumchlorat ähnlichen Blättchen abschieden, welche der Formel $Sn(NO_3)_2 . 20\,H_2O$ entsprachen. Neben diesem

(1) Chem. News **45**, 69. — (2) J. pr. Chem. [2] **26**, 121.

leicht zerfliefslichen und zersetzlichen Salze entsteht noch ein schwer lösliches krystallinisches basisches Salz, $2\,SnO\,.\,N_2O_5$, das sich bildet, wenn die Lösung des neutralen Salzes mit überschüssigem Zinnoxydul längere Zeit in Berührung bleibt; in reinem Zustand erhält man es als feinen krystallinischen Niederschlag, wenn zur frisch bereiteten Lösung des neutralen Zinnoxydulnitrats eine zur gänzlichen Fällung ungenügende Menge von kohlens. Natron unter Umrühren zugesetzt wird. Es ist im trockenen Zustande ein schneeweifses, unter dem Mikroskop aus rechtwinkeligen Prismen bestehend sich erweisendes Pulver, das durch Wasser theilweise zersetzt wird und beim Erhitzen auf 100° oder durch Stofs detonirt. Das gleiche basische Salz entsteht auch, wenn Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht auf überschüssiges Zinn oder zinnreiche Bleilegirungen, oder wenn Metallnitrate auf Zinn einwirken. Diese letztere Bildungsweise erklärt auch die Entstehung der beobachteten leicht explodirenden Substanz. Wird ein Stanniolblatt mit einer feuchten Mischung von Salpeter und Schwefel umgeben, ein dünnes Kupferblech daraufgelegt, mit der gleichen Mischung bestreut und das Ganze in einem Gefäfs mit Glasplatte sich selbst überlassen, so schwärzt sich das Kupfer und das Stanniol verwandelt sich in eine graue zerreibliche, leicht entzündliche, unter Funkensprühen abbrennende Masse. Es bildet sich zunächst Schwefelkupfer, welches sich zu Kupfersulfat oxydirt; dieses setzt sich mit Kaliumnitrat um und das Kupfernitrat verwandelt das Zinn in das leicht detonirende basische Zinnoxydulnitrat.

M. Lévy und L. Bourgeois (1) haben durch Zusammenschmelzen von gefälltem *Zinndioxyd* mit 4 Thln. Soda im Platintiegel bei Weifsglühhitze und darauf folgendes viertelstündiges Verweilen in der Rothglühhitze an der Oberfläche der Schmelze eine Ansammlung von hexagonalen, sehr glänzenden Tafeln wahrgenommen. Zur Isolirung derselben behandelt man den Kuchen mit Wasser und verdünnter Salpetersäure. Die Tafeln sind sehr zerbrechlich und erinnern in ihrem Aussehen an Musivgold. Sie

(1) Compt. rend. 94, 1365.

werden schwierig selbst von concentrirten Säuren angegriffen, die partielle Lösung in Salzsäure enthält Platin. Die Analyse ergab : 57,94 Proc. Zinn; 22,48 Proc. Platin; 19,58 Proc. Sauerstoff. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom hinterbleibt eine Legirung, welche nach dem Behandeln mit Salzsäure eine *Platin-Zinnlegirung* Sn_3Pt_4 in glänzenden Lamellen mit schwärzlichem Reflex hinterläfst. Die hexagonalen *Zinnsäurekrystalle* besitzen somit die Zusammensetzung des quadratisch krystallisirenden Cassiterits. Das Zinnoxyd ist daher dimorph.

A. Ditte (1) hat die *Einwirkung saurer und alkalischer Lösungen auf Zinnoxydul* untersucht. Das *Zinnoxydulhydrat* ist ein weifses Pulver, welches in Wasser suspendirt lange Zeit mit demselben gekocht werden kann, ohne sein Aussehen zu verändern. Läfst man jedoch in die Mischung einen kleinen Krystall von Zinnchlorür fallen, so färbt sich die Masse beinahe augenblicklich rosaroth und nach wenigen Minuten hat sich das ganze Hydrat in grüne oder tief violette Krystalle des *wasserfreien Protoxyds* verwandelt. Fährt man mit dem Zusatz von Zinnchlorür fort, so entfärbt sich das Oxyd allmählich und verwandelt sich in ein krystallinisches dichtes Pulver, welches durch einen Ueberschufs von Zinnchlorür schliefslich zu einem weifsen gelatinösen Niederschlag wird. Nun wird bekanntlich Zinnchlorür durch Wasser in freie Salzsäure und ein Oxychlorür $SnCl_2 . 4SnO . 6H_2O$ zersetzt, das sich auf Zusatz von Zinnchlorür bald in kleine weifse durchsichtige Krystalle eines zweiten *Oxychlorürs* $2SnCl_2 . 3SnO . 6H_2O$ verwandelt, das seinerseits wieder durch überschüssiges Zinnchlorür in eine dritte Verbindung $SnCl_2 . SnO . 4H_2O$ übergeht. Endlich zersetzt das siedende Wasser diese Oxychlorüre in freie Salzsäure und Zinnoxydul, das sich unter diesen Verhältnissen wasserfrei und krystallisirt abscheidet. Aus diesen Thatsachen ergiebt sich eine Erklärung für das Verhalten eines Zinnchlorürkrystalls auf in kochendem Wasser vertheiltes Zinnoxydulhydrat. In Berührung mit über-

(1) Compt. rend. **94**, 792, 864; ausführl. Ann. chim. phys. [5] **27**, 145 bis 182.

schüssigem Oxydul bildet das zugesetzte Zinnchlorür ein Oxychlorür, das durch das kochende Wasser sofort zersetzt wird in krystallisirtes Oxydul, freie Salzsäure und Zinnchlorür, welche auf Kosten des Oxydulhydrats eine neue Menge von Oxychlorür bilden, das in gleicher Weise wieder zersetzt wird, so dafs in Folge dieser successiven Reactionen durch wenig Zinnchlorür eine grofse Menge von Zinnoxydulhydrat in wasserfreies Oxydul verwandelt werden kann. Setzt man statt Zinnchlorür einige Tropfen Salzsäure hinzu, so verändert sich das Hydrat fast augenblicklich und verwandelt sich in das krystallinische Oxydul. Die Salzsäure bildet zuerst Zinnchlorür, das genau wie in dem vorigen Fall wirkt. Erhitzt man Zinnoxydulhydrat mit einer Lösung von Chlorammonium, so beobachtet man zunächst keine Veränderung. Nach einiger Zeit beginnt aber auch hier die Umwandlung in das krystallinische Oxydul, indem in Folge der Dissociation des Chlorammoniums sich schliefslich so viel Chlorwasserstoffsäure in der Lösung bildet, dafs die Bildung von Zinnchlorür stattfinden kann. Auch Essigsäure giebt Veranlassung zu den gleichen Erscheinungen, indem sich vorübergehend ein basisches und durch kochendes Wasser zersetzt werdendes Acetat bildet. Schwefelsäure wirkt dagegen nicht in analoger Weise, da das sich bildende basische Zinnoxydulsulfat durch kochendes Wasser nicht mehr weiter zersetzt wird. — Eine sehr verdünnte Kalilauge in Berührung mit überschüssigem Zinnoxydulhydrat löst davon eine kleine Quantität und nach mehrtägigem Stehen erscheinen unter der weifsen Schichte des Hydrats schwarze Punkte, welche sich auf Kosten des Hydrats immer mehr vergröfsern, bis schliefslich alles in dichte, schwarze, metallisch glänzende Krystalle des wasserfreien Oxyduls verwandelt ist. Wird eine mäfsig concentrirte Kalilösung (4,5 KOH auf 100 H_2O) in der Kälte mit Zinnoxydulhydrat gesättigt, filtrirt und sich selbst überlassen, so tritt selbst nach einigen Tagen keine Veränderung ein, beim Concentriren durch Kochen setzt sie schöne Krystalle von zinnsaurem Kali ab. Eine Lösung (8,5 KOH auf 100 H_2O) mit Zinnoxydulhydrat gesättigt setzt schon nach einigen Stunden schwarzblaue Blättchen des wasserfreien Oxyduls

ab und nachdem diese Abscheidung aufgehört hat, giebt die filtrirte Lösung Krystalle von Kaliumstannat beim Eindampfen. Das gleiche ist der Fall bei kalireicheren Lösungen (weniger als 39 KOH auf 100 H_2O), nur ist die Abscheidung des wasserfreien Oxyduls um so gröfser, je kalireicher die Lösung ist. Bei Anwendung einer Kalilauge von 39 bis 39,5 KOH in 100 Thln. Wasser mengen sich dem Oxydul schon einige graue Massen von metallischem Zinn bei. Eine sehr concentrirte Kalilauge (50 KOH auf 100 H_2O) mit Zinnhydrat gesättigt, giebt nach wenigen Stunden einen reichlichen Niederschlag von Oxydul, hernach aber bilden sich schöne weifse Zinnblätter, welche sich verzweigen und das Oxydul zum Verschwinden bringen, bis nach einigen Tagen nur noch ein Niederschlag von Zinn und Krystalle von Kaliumstannat vorhanden sind. Die Bildung des *zinnsauren Kali's* rührt in der verdünnteren Lösung davon her, dafs Sauerstoff aus der Atmosphäre aufgenommen wird. In dem Mafse aber, als die Kalilauge concentrirter wird, entwickelt sie bei der Lösung weniger Wärme und wenn die Concentration so grofs geworden ist, dafs für das System $K_2O . SnO_2 + Sn$ mehr Calorien entwickelt werden als für $2SnO + K_2O$, so bildet sich zinnsaures Kali unter Abscheidung von Zinn. Das was bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, findet bei jeder Temperatur statt, nur braucht zur Abscheidung des Zinns die Concentration der Kalilauge um so schwächer zu sein, je höher die Temperatur ist. Die gewöhnliche Annahme, dafs *Zinnoxydulhydrat* mit Ammoniak gekocht sich in olivenfarbiges Zinnoxydul umwandle, ist unrichtig. Ammoniak wirkt gar nicht auf Zinnoxydulhydrat ein und wenn man bei der Einwirkung von Ammoniak auf Zinnchlorür die Bildung von wasserfreiem Oxydul wahrnimmt, so rührt diefs davon her, dafs sich Chlorammonium bildet, das, wie schon oben angegeben, die Abscheidung von Oxydul bewirken kann. Die Basen theilen sich darnach in zwei Kategorien : in solche, welche das Zinnoxydulhydrat lösen und es in wasserfreies Oxydul umwandeln, und in solche, welche, wie das Ammoniak, das Hydrat nicht merkbar lösen, aber dafür auch keine andere Veränderung her-

vorbringen. — Das auf diese Weise erhaltene wasserfreie Zinnoxydul hat ein sehr verschiedenes Aussehen. Aus einer sehr verdünnten Kalilösung wird es in kleinen schwarzen metallglänzenden Krystallen von der Dichte 6,600 bei 0°; aus concentrirteren Kalilösungen in weniger gut ausgebildeten, häufig zu Blättern vereinigten tief blauvioletten glänzenden Krystallen von der Dichte 6,3254; aus kochender Chlorammoniumlösung in dunkelgrünen dünnen leichten Flitterchen vom spec. Gewicht 6,1083; und bei Anwendung von sehr wenig Oxydulhydrat in olivengrünen, sehr feinen zarten, noch voluminöseren Flitterchen vom spec. Gewicht 5,9797 sowie aus sehr verdünnten Chlorammoniumlösungen in breiten leichten hellgrünen durchscheinenden Blättern von halbem Metallglanz erhalten. Erhitzt man das aus alkalischer Lösung abgeschiedene Oxydul auf 300 bis 310°, so verändert es sich nicht, erhitzt man es bis zur Rothgluth, so decrepitirt dasselbe und verwandelt sich in ein hellgrünes Pulver, indem sich ein Theil des Oxyduls in metallisches Zinn und Zinnsäure zerlegt. Die Salze des Silbers, Palladiums und Platins geben mit den Salzen des Zinnoxyduls Niederschläge, aus zinnsauren oder metazinnsauren Salzen der edlen Metalle bestehend, welche im allgemeinen die gleichen Eigenschaften zeigen und da sie sehr stark gefärbt sind, als höchst empfindliche *Reactionen auf Zinnoxydulsalze* betrachtet werden können.

Eine weitere Mittheilung Desselben (1) umfaſst die Einwirkung der *alkalischen Sulfide auf Zinnsulfür.* Bei gewöhnlicher Temperatur wird Zinnsulfür nicht merkbar von Kaliummonosulfid gelöst, so lange die Concentration 20 K_2S auf 100 H_2O nicht überschreitet. Bei einer concentrirteren Lösung verwandelt sich das Zinnsulfür nach und nach in eine graue schwammige Masse von reinem Zinn. Operirt man mit einer sehr conc. Lösung von Kaliumsulfid, so beobachtet man noch eine neue Phase, indem nämlich das abgesetzte Zinn von dem Schwefelkalium angegriffen und unter Wasserstoffentwicklung

(1) Compt. rend. **94**, 1419, 1470.

in Sulfostannat übergeführt wird. Etwas complicirter werden diese Erscheinungen, wenn man die Luft nicht ausschliefst. Es zersetzt sich dann immer etwas Schwefelkalium in Kali und Schwefel und der letztere vereinigt sich mit dem Sulfür zu Zinndisulfid, das in Lösung geht. Anderseits wirkt auch das Kali auf Zinnsulfür. Setzt man von jenem zu Wasser, welches Zinnsulfür suspendirt enthält, so wird das letztere theilweise zersetzt: $K_2O + SnS = K_2S + SnO$, andererseits zersetzt aber auch das Zinnoxydul das Kaliumsulfid: $SnO + K_2S = SnS + K_2O$. Diese beiden entgegengesetzten Reactionen begrenzen sich gegenseitig. Die Zersetzung des Zinnsulfürs durch Kali vollzieht sich um so leichter, je höher die Temperatur und je concentrirter die Kalilösung ist; eine conc. Lösung zerstört das Sulfür sofort und hinterläfst Zinnmetall. Bei Gegenwart der Luft kann daher auch eine verdünnte Lösung von Kaliumsulfid nach und nach Zinnsulfür auflösen. Ist die ursprüngliche Lösung sehr concentrirt, so zersetzt sich das Sulfür unter Bildung von Sulfostannat und metallischem Zinn. — Reines Ammoniummonosulfid löst das Zinnsulfür nicht leichter als Kaliumsulfid, bei Gegenwart von Luft oder Sauerstoff bildet sich Ammoniak und freier Schwefel, der sich in der Flüssigkeit löst; das zunächst gebildete Ammoniumpersulfid wird aber durch das Zinnsulfür reducirt, indem sich Ammoniumsulfostannat bildet. Das frei gewordene Ammoniak ist ohne Wirkung. Die Bedeutung dieser Reactionen für die *Analyse* und die Trennung des Zinns ist einleuchtend.

Läfst man lösliche Sulfüre auf *Zinnsulfid* und *-selenid* einwirken, so erhält man nach Demselben (1) den Stannaten analog zusammengesetzte krystallisirbare Verbindungen, in welchen nur der Sauerstoff durch Schwefel oder Selen ersetzt ist. *Kaliumsulfostannat,* $SnS_3K_2 . 3 H_2O$, läfst sich durch Auflösen von Zinnsulfür in Kaliumpolysulfuret, oder noch einfacher durch Auflösen von Schwefel und Zinn in einer siedenden concentrirten Lösung von Kaliummonosulfuret erhalten. Die hellgelbe, durch Einkochen noch weiter concentrirte Lösung setzt

(1) Compt. rend. 95, 641.

nach dem Erkalten schöne farblose durchsichtige Prismen ab; beim Eindampfen im Vacuum übersättigt sich die Lösung leicht und erstarrt dann bei beginnender Krystallisation vollständig. *Kaliumselensulfostannat*, $SnSe_2SK_2 . 3H_2O$, erhält man, wenn Kaliummonosulfuret mit Zinn und Selen gekocht wird. Die granatrothe Lösung giebt beim Verdampfen im Vacuum kleine durchsichtige hellgelbe Octaëder, welche sehr leicht mit rother Farbe in Wasser löslich sind. Die Krystalle und ihre Lösung sind sehr veränderlich an der Luft, es wird Kali frei und es scheidet sich ein schwarzer Niederschlag von krystallisirtem Selen aus. *Kaliumselenostannat*, $SnSe_3K_2 . 3H_2O$, bildet sich beim Sättigen einer Lösung von Kaliumselenid mit Zinnselenid $SnSe_2$ und Verdampfen im Vacuum. Die erhaltenen Krystalle sind noch veränderlicher an der Luft als die vorhergehenden; sie verlieren sehr bald ihre Durchsichtigkeit, werden schwarz an der Oberfläche und hinterlassen beim Auflösen Selen. *Natriumsulfostannat*, $SnS_3Na_2 . 3H_2O$, und *Natriumselensulfostannat*, $SnSe_2SNa_2 . 3H_2O$, werden auf ganz analoge Weise erhalten. *Ammoniumsulfostannat*, $3SnS_2 . (NH_4)_2S . 6H_2O$. Das wasserfreie Zinnsulfid ist sehr wenig löslich in Ammoniumsulfhydrat, Mehrfach-Schwefelammonium greift langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen die in dasselbe getauchten Zinnblätter an. Man erhält eine gelbe Lösung, welche, im Vacuum neben Kali und Schwefelsäure verdunstet, Wasser und Ammoniumsulfhydrat verliert und schliefslich gelbe Blättchen des Ammoniumsulfostannats hinterläfst. Dieselben werden schon durch Wasser in Zinnsulfid zersetzt und verändern sich auch selbst im Vacuum, indem sie einen Theil ihres Wassers verlieren und sich auf ihrer Oberfläche violett färben. Beim schwachen Erwärmen entwickeln sich Wasser und Schwefelammonium und schliefslich Schwefeldämpfe und es hinterbleibt Zinnsulfür. *Ammoniumselensulfostannat*, $3SnSe_2 . (NH_4)_2S . 3H_2O$. Wasserhaltiges Zinnselenid löst sich leicht in der Kälte in Ammoniumsulfhydrat und man erhält eine rothe, sehr veränderliche Lösung. Im Vacuum verdunstet hinterbleiben kleine gelbrothe Blättchen, noch veränderlicher als die vorhergehenden. *Baryumsulfostannat*,

$SnS_3Ba.8H_2O$. Eine Lösung von Schwefel in Schwefelbaryum greift Zinn rasch an, unter Bildung einer röthlichen Flüssigkeit, welche beim Verdunsten im Vacuum durchsichtige citronengelbe, in kaltem Wasser unzersetzt lösliche Krystalle absetzt. *Strontiumsulfostannat*, $SnS_3Sr.12H_2O$, bildet sich analog und scheidet sich in dicken durchsichtigen farblosen Prismen ab. *Calciumsulfostannat*, $SnS_2.2CaS.14H_2O$. Beim Kochen des durch Einwirkung des Schwefels auf Kalkmilch entstehenden Calciumpolysulfurets mit Zinn erhält man eine rothgelbe Lösung, welche citronengelbe durchsichtige glänzende Krystalle absetzt.

K. Preis und B. Rayman (1) stellten aus Zinn und käuflichem Brom *Zinntetrabromid* dar. Der bei der fractionirten Destillation bei 181 bis 190° übergehende nicht erstarrende Theil bestand aus $SnClBr_3$, Fraction 202 bis 203° aus reinem $SnBr_4$. Das letztere bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine weiſse Masse von Perlmutterglanz; aus $SnClBr_3$ krystallisirt es in schönen wasserhellen Krystallen, aus $SnCl_4$ in etwas kleineren, aber besser ausgebildeten diamantglänzenden Krystallen vom Schmelzp. 33°, spec. Gewicht 3,349 bei 35° und Siedepunkt 203,3° (corrigirt). Es löst leicht Jod und Schwefel. Beim Erwärmen in einer *Ammoniak*atmosphäre nimmt es begierig NH_3 auf und verwandelt sich in eine weiſse Masse von verschiedener Zusammensetzung, bei der Destillation verliert es viel Ammoniak und liefert ein gelbes Sublimat $SnBr_4.2NH_3$. Bei der Einwirkung von $SnBr_4$ und Br auf *Alkohole* bildet sich viel BrH und aus der öligen Flüssigkeit schieſsen beim Erkalten kleine farblose Krystalle von der Zusammensetzung $H_2SnBr_6.8H_2O$ an. Die gleiche Verbindung läſst sich auch direct aus $SnBr_4$ und Bromwasserstoff erhalten und ist der Wasserstoff derselben durch Metalle vertretbar. Sie stellten das Natrium-, Calcium-, Strontium-, Mangan- und Eisensalz dieser *Zinnbromwasserstoffsäure* dar, welche sämmtlich der Formel $\acute{M}_2SnBr_6.6H_2O$ entsprechen, während das *Nickelsalz* $NiSnBr_6.8H_2O$, das *Magnesium*- und

(1) Chem. Centr. 1882, 773; im Ausz. aus Listy chem. 6, 31, 37, 49.

Kobaltsalz Co (resp. Mg) $SnBr_6 . 10 H_2O$, zusammengesetzt ist. Ueberläſst man Zinntetrabromid der Einwirkung feuchter Luft, so zerflieſst es zu einer klaren Flüssigkeit, welche über Schwefelsäure an der Luft rauchende Krystalle von starkem Glanz ausscheidet. Ihre Zusammensetzung ist $SnBr_4 . 4 H_2O$. *Zinnoxybromide.* Ein solches von der Zusammensetzung $Sn_3Br_6O . 12 H_2O$ wurde zufällig bei der Darstellung von Zinnbrombaryum erhalten, als zu der bromhaltigen Mutterlauge noch etwas metallisches Zinn hinzugebracht wurde, worauf beim Verdunsten die obige Verbindung in Krystallen erschien, während die Mutterlauge davon noch ein weiteres Oxybromid $Sn_5Br_8O_2 . 10 H_2O$ ergab. Durch Wasser zersetzen sich dieselben in Zinnsäure und Zinnbromür.

A. Piccini(1) hat versucht, die Ursache der von Schönn(2) beobachteten rothgelben Färbung, welche *Wasserstoffhyperoxyd* in *Titansäurelösungen* hervorbringt, näher aufzuklären. Titansäure wurde in einer mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten Schwefelsäure gelöst und in die erkaltete syrupförmige Lösung Baryumhyperoxyd eingetragen, bis das Auftreten von Wasserstoffhyperoxyd nachgewiesen werden konnte, hierauf die vom Baryumsulfat abfiltrirte gelbe Lösung mit Ammoniak versetzt und der entstandene voluminöse flockige Niederschlag zwischen Papier getrocknet. Man erhält derart ein gelbes, wie Strontiumchromat aussehendes Pulver, welches im Vacuum erhitzt Wasser und Sauerstoff abgiebt und sich in Salzsäure mit gelbrother Farbe löst, dabei etwas Chlor entwickelnd. Die Lösung giebt mit Fluorkalium versetzt einen weiſsen Niederschlag von Kaliumtitanfluorid, während in der Lösung Wasserstoffhyperoxyd nachgewiesen werden kann. Verdünnte Schwefelsäure löst es zuerst ohne merkliche Gasentwicklung auf und liefert eine gelbe Lösung, welche sich beim Concentriren im Vacuum über Schwefelsäure nach einigen Wochen entfärbt und einen weiſsen flockigen Körper absetzt. Die schwefelsaure Lösung wird auch von Chamäleonlösung unter Entwicklung

(1) Gazz. chim. ital. **12**, 151. — (2) JB. f. 1873, 901.

feiner Gasbläschen entfärbt, was man zur Bestimmung des Verhältnisses zwischen Titansäure und Sauerstoff benutzen kann. Es ergab sich, daſs auf 100 Gewichtstheile TiO_2 4 Gewichtstheile Sauerstoff kommen. Aehnliche Resultate werden auch durch Oxydation von Eisenoxydulsulfat erhalten, dagegen gab die jodometrische Methode keine vollkommen übereinstimmenden Resultate.

Auch A. Weller (1) machte Angaben über die *höhere Oxydationsstufe des Titans*, welche entweder durch Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf frisch gefälltes Titansäurehydrat, oder auch durch theilweise Fällung einer mit Wasserstoffhyperoxyd versetzten concentrirten Lösung von Titansäure mittelst Ammoniak erhalten wurde. Die ausgewaschenen Präparate besaſsen eine gelbe Farbe und trockneten über Schwefelsäure zu braungelben hornartigen Stücken ein. Beim mäſsigen Erhitzen geht die Verbindung unter Verlust von Wasser und Sauerstoff in Titansäure über, in stärkeren Säuren löst sie sich mit rothgelber Farbe auf. Die Lösungen sind sehr beständig; die schwefelsaure Lösung läſst sich unter der Luftpumpe stark concentriren, ohne bedeutende Zersetzung zu erleiden, leichter wird die salzsaure Lösung besonders beim Kochen unter Entwicklung von Chlor zersetzt. Aether und andere indifferente Lösungsmittel sind ohne Einwirkung, reducirende Agentien entfärben dagegen die Lösung sofort. Beim Neutralisiren der Lösung mit Alkali wird wieder die gelbe Verbindung gefällt. Bei mehreren Analysen wurde im Maximum auf 1 TiO_2 0,86 Sauerstoff gefunden, so daſs die Formel TiO_3 einige Wahrscheinlichkeit gewinnt.

B. Brauner (2) hat durch Auflösen von *Vanadinsäure* in starker Salzsäure bei Gegenwart von Platinchlorid eine dunkelgrüne Krystallmasse erhalten, aus deren Lösung bei Gegenwart von überschüssigem Platinchlorid sich prachtvolle groſse Tafeln von der Farbe des Pistazzits ausscheiden, welche über Schwefelsäure verwittern, an der Luft zuweilen zerflieſsen, meistens aber

(1) Ber. 1882, 2599. — (2) Monatsh. f. Chemie 3, 58.

in eine Anzahl kleinerer Krystalle zerfallen. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $VOCl_2 . PtCl_4 . 10^1/_2 H_2O$.

W. Halberstadt (1) stellte *Vanadintrichlorid* aus dem sauerstofffreien Vanadintrisulfid (2) durch Erhitzen desselben im Chlorstrom dar. Die Reaction beginnt, nachdem die Röhre in der Kälte vollkommen mit Chlor gefüllt war, schon bei gelinder Temperatur; es destillirt eine dunkelbraune Flüssigkeit über, eine Lösung von Vanadintrichlorid in Chlorschwefel, welche Körper durch nochmalige Destillation von einander getrennt werden können. Der bei 140° noch bleibende Rückstand wird durch Erhitzen im Kohlensäurestrom vollends von der letzten Spur Chlorschwefel befreit. Die Eigenschaften des so dargestellten Trichlorids stimmen mit den von Roscoe (3) angegebenen vollkommen überein. Seine wässerige Lösung giebt mit Chloralkalimetallen keine Trübung; beim Eindunsten über Schwefelsäure scheiden sich grün gefärbte, an der Luft leicht zersetzbare Krystalle aus; mit Natriumthiosulfat wird die braune Lösung blau, dann grün und bei großsem Ueberschuſs des Thiosulfats entsteht ein grauschwarzer Niederschlag von sauerstoffhaltigem Vanadinsulfid. Die salzsaure Lösung scheidet bei der Elektrolyse zuerst eine braungrüne, nach und nach eine schön rothe, in Wasser lösliche Substanz aus, deren Eigenschaften von den bisher beschriebenen Oxyden sehr abweichen.

L. F. Nilson (4) hat ausführliche Untersuchungen über *Thorium* veröffentlicht. Zur Darstellung von reinem *Thoriumsulfat* wurde Thorit von Arendal mit Salzsäure aufgeschlossen, die Kieselsäure nach dem Eintrocknen bei geeigneter Temperatur durch Decantiren mit Wasser entfernt, die Lösung der Chloride concentrirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Schwefelblei abfiltrirt, das Filtrat mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag in Salzsäure gelöst und die aus der Chloridlösung niedergeschlagenen Oxalate geglüht. Die bräunlich hellgelbe Erde wurde mit conc. Schwefelsäure und etwas Wasser, womit man

(1) Ber. 1882, 1619. — (2) JB. f. 1880, 340. — (3) JB. f. 1869, 289. — (4) Ber. 1882, 2521 bis 2537; Compt. rend. **95**, 729.

die Erde vor dem Zusatz der Säure durchfeuchtete, in einer Platinschale in Sulfat übergeführt. Das wasserfreie rohe Thoriumsulfat wird in Eiswasser gelöst (dasselbe bedurfte 5 Thle. Eiswasser, während reines wasserfreies Thoriumsulfat 20,6 Thle. Wasser von 0° zur Lösung gebraucht) und die Lösung in lauwarmes Wasser gestellt, bis sie sich auf etwa 20° erwärmt hatte. Es entstand bald ein reichlicher schneeweifser krystallinischer Niederschlag von wasserhaltigem Thoriumsulfat. Die Mutterlauge aufs Neue eingedampft und der gleichen Behandlung unterworfen, giebt eine neue Menge des Salzes u. s. w. Wird dieses wasserhaltige Thoriumsulfat wieder in wasserfreies Salz übergeführt und die kalt gesättigte Lösung desselben dann auf 20° erwärmt und dadurch das wasserhaltige Salz ausgefällt, so wird nach noch ein- oder zweimaligem Ausfällen in dieser Weise schliefslich ein Thoriumsulfat erhalten, das alle Zeichen der Reinheit besitzt. Die übrigens in unbedeutender Menge enthaltenen fremden Erden Cer und Didym bleiben als Sulfate in der Mutterlauge. Mit diesem reinen Thoriumsulfat hat Er das *Atomgewicht des Thoriums* bestimmt. Unter Zugrundelegung der Formel $ThO_2.2SO_3.9H_2O$ ergiebt sich das Aequivalent = 58,10 und bei Annahme der Vierwerthigkeit das Atomgewicht Th = 232,40. Dieser Werth weicht von den früheren Atomgewichtsbestimmungen, besonders von der zuletzt von Clève (1) ausgeführten (Th = 234), nicht unbedeutend ab, was aber wohl auf die damals noch nicht beachtete Hygroskopicität der *Thorerde* und des Sulfats zurückgeführt werden kann. Das spec. Gewicht der Thorerde ThO_2 bestimmte Er zu 10,220 bei 17°. — Zur Darstellung des *metallischen Thoriums* wandte Er (2) Kaliumthoriumchlorid an, das in einem eisernen Cylinder in wechselnden Schichten mit Natrium und Chlornatrium fest zusammengeprefst und zur Rothgluth erhitzt wurde. Der Inhalt des Cylinders wurde nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, wobei das reducirte Thorium in Form eines grauen

(1) JB. f. 1874, 261. — (2) Ber. 1882, 2537 bis 2547; Compt. rend. 95, 727.

glimmernden Pulvers zurückblieb. Unter dem Mikroskop zeigt es sich aus lauter kleinen dünnen sechsseitigen, innig verwachsenen Tafeln oder Lamellen zusammengesetzt; die kleinsten Krystalle sind grau und wenig glänzend, die gröfseren haben dagegen einen an Silber oder Nickel erinnernden Glanz und da mehrere zu ziemlich grofsen, hauptsächlich nach einer Richtung ausgebreiteten Aggregaten vereinigt sind, so sieht man sie mit dem blofsen Auge in Form von Schüppchen. Die Krystalle sind spröde und geben beim Reiben mit polirtem Achat einen silberglänzenden Strich. An der Luft bleibt das Metall auch bei 100 bis 120° unverändert, bei höherer Temperatur jedoch schon lange unter der Glühhitze verbrennt es mit glänzender, dem brennenden Magnesium ähnlichen Feuererscheinung zu schneeweifsem Oxyd. Streut man Thoriumpulver in die Brennerflamme, so entstehen unzählige leuchtende Sternchen von dem lebhaftesten Glanz. Das Thorium ist äufserst schwer schmelzbar; weder bei der Verbrennung in Sauerstoff, noch bei der intensivsten Hitze eines Windofens konnte die allergeringste Schmelzung wahrgenommen werden. In Chlorgas erhitzt, wird es unter Licht- und Wärmeentwicklung vollständig und leicht in Chlorid, in Bromdampf ebenso in Bromid und in Joddampf in Thoriumjodid übergeführt. Mit Schwefel erhitzt, verdampft zuerst der Schwefel, ehe das Metall zu schwarzem Schwefelthorium verbrennt. Von Wasser wird es nicht verändert, mit verdünnter Schwefelsäure tritt schwache Schwefelwasserstoffentwicklung ein, conc. Schwefelsäure greift es unter Entwicklung von SO_2 an. Beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure tritt eine äufserst schwache Gasentwicklung ein, conc. Salpetersäure scheint noch weniger einzuwirken. Chlorwasserstoffsäure, besonders im conc. Zustande, löst es schnell und vollständig. Königswasser greift es heftig an; die Alkalihydrate sind ohne sichtbare Einwirkung. Das spec. Gewicht bestimmte Er bei 17° zu 10,9901 und 11,0102. Nach einer noch unvollendeten krystallographischen Untersuchung von Brögger ist es wahrscheinlich, dafs das *Thorium* im regulären System krystallisirt und daher möglicherweise mit Diamant und Silicium isomorph ist.

H. Debray (1) theilt einige Reactionen des *Quecksilberchlorids* mit. Bekanntlich wird eine wässerige Lösung von Sublimat leicht durch schweflige Säure zu Quecksilberchlorür reducirt. Setzt man jedoch der Sublimatlösung eine gröfsere Menge von Chlornatrium zu (das 20 fache des $HgCl_2$), so findet selbst beim Kochen keine Abscheidung von Quecksilberchlorür statt. Erst wenn man in zugeschmolzenen Röhren bei 120° operirt, erhält man auf die Länge einen krystallinischen Niederschlag von Calomel. Die Annahme, dafs die schweflige Säure reducirend wirke und dafs das gebildete Chlorür mit dem Chlornatrium eine lösliche Doppelverbindung eingehe, ist nicht statthaft, denn wenn man nach dem Verjagen der schwefligen Säure mit Kalilauge fällt, erhält man einen ganz reinen Niederschlag von Quecksilberoxyd. Praktisch kann daher, wenigstens für offenes Gefäfs, das Quecksilberchlorid bei Gegenwart eines grofsen Ueberschusses von Chloralkalimetall als unreducirbar durch schweflige Säure betrachtet werden. Auch die Fällung des Quecksilberchlorids durch Alkalien bei Gegenwart überschüssigen Chlornatriums bietet einige interessante Verschiedenheiten. Wenn man in eine Quecksilberchloridlösung nach und nach Alkalihydrat giefst, so erhält man in Folge der Bildung von *Oxychloriden* Niederschläge, deren Farbe von gelb bis schwarz wechselt. Erst bei überschüssigem Alkalihydrat werden diese Oxychloride zerstört und man erhält das bekannte gelbe Oxyd. Die Gegenwart eines grofsen Ueberschusses von Chlormetall verhindert die Bildung dieser intermediären Verbindungen. Der Zusatz eines Alkalis zu einer solchen Lösung ruft nicht sofort einen Niederschlag hervor, selbst bei überschüssigem Alkali. Erst nach einigen Augenblicken beginnt die Abscheidung des Oxyds von krystallinischem Aussehen. Das unter dem Mikroskop durchscheinende krystallinische Oxyd ist dichter als das gewöhnlich durch Fällung erhaltene. Es ist gelb, wenn es in der Kälte, dagegen roth, fast wie das auf trockenem Wege dargestellte, wenn es in der Siedehitze gefällt

(1) Compt. rend. **94**, 1222.

wird; auch wird es wie dieses von trockenem Chlor nicht angegriffen.

J. M. Eder und G. Ulm (1) haben über das Verhalten des *Quecksilberjodids zu Natriumthiosulfat* Versuche angestellt. Quecksilberjodid löst sich in einer Lösung von Kalium- oder Natriumthiosulfat im Verhältnifs $HgJ_2 : 2 Na_2S_2O_3$ klar auf; beim Verdunsten im Vacuum zersetzt sich diese Lösung; es entwickelt sich schweflige Säure und es scheidet sich gelbes Quecksilberjodür ab, dem sich später Schwefel und Schwefelquecksilber beimengt. Ammoniak, kohlens. Ammoniak, Ferro- und Ferricyankalium trübt nicht die Lösung. Alkohol fällt aus der conc. wässerigen Lösung ein schweres, stark lichtbrechendes Oel, welches nur wenig Jod mehr enthält und durch nochmaliges Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol von diesem befreit werden kann. Als Zerlegungsproducte wurden erhalten, in Alkohol löslich: Quecksilberjodid 11,96 Proc., Jodnatrium 8,47 Proc., Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3$ 0,75 Proc.; in Alkohol unlöslich: thioschwefels. Quecksilberoxyd 5,57 Proc., Natriumthiosulfat 4,95 Proc. Aus einer Lösung von Quecksilberjodid in thioschwefels. Kali fällt Alkohol das schon von Rammelsberg (2) beschriebene *thioschwefelsaure Quecksilberoxydkali*. Die Lösung des Quecksilberjodids in Natriumthiosulfat zersetzt sich unter Entwicklung von schwefliger Säure und Ausscheidung eines gelbrothen lichtempfindlichen Niederschlags, aus Quecksilberjodür, Schwefelquecksilber und Schwefel bestehend, schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen. Versetzt man eine Lösung von Quecksilber-Kaliumjodid mit thioschwefels. Natron, so erhält man beim längeren Erwärmen auf 80° einen schwarzen voluminösen Niederschlag von Schwefelquecksilber und Quecksilberjodür. Eine verdünnte Lösung von Quecksilberjodid in thioschwefels. Natron wirkt auf frisch gefälltes Silber unter Bildung von Quecksilberjodür und Jodsilber ein. Das ganze Verhalten der Lösung des Quecksilberjodids in Natrium-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **85**, 584; Monatsh. f. Chem. **3**, 197. — Berzelius' JB. **23**, 168.

sulfat führt zu der Annahme, dafs sich ein Doppelsalz $HgJ_2 . (Na_2S_2O_3)_2$ bildet, das Analogon des von Kefsler (1) dargestellten Doppelsalzes von Quecksilbercyanid mit Natriumthiosulfat. Die Annahme, dafs durch Umsetzung thioschwefels. Quecksilberoxyd-Natron entsteht, ist nicht wahrscheinlich, denn sonst könnte die Lösung nicht tagelang haltbar sein, auch könnte der sich bildende Niederschlag nicht Quecksilberjodür enthalten.

P. und M. M. Richter (2) haben vergeblich versucht, das von Gmelin dargestellte *dreiviertelchromsaure Quecksilberoxydul*, $4 Hg_2O . 3 CrO_3$, zu erhalten; an dessen Stelle bildete sich immer das normale Salz. Das *einfach-chromsaure Quecksilberoxydul*, Hg_2CrO_4, ändert bei der Einwirkung von Alkalien seine rothe Farbe in eine schwarze um, indem ihm Chromsäure entzogen wird. Diese schwarze Verbindung ist *eindrittelchromsaures Quecksilberoxydul*, $3 Hg_2O . CrO_3$. Die schwarze Farbe geht bei höherer Temperatur unter Entweichen von Quecksilber in dunkelgrün bis schwarzbraun über; der Körper ist löslich in Salpetersäure, Salzsäure verwandelt ihn in Quecksilberchlorür. Das Quecksilberoxydulchromat verhält sich somit ähnlich wie das Bleichromat. Ammoniak giebt gleichfalls dieses schwarze basische Chromat; die von Gmelin erhaltene Verbindung, in welcher die Hälfte des Chroms als Chromoxyd zugegen sein soll, ist jedenfalls kein reiner Körper gewesen. Versetzt man das neutrale Quecksilberoxydulchromat mit Cyankalium, so löst es sich, wenn letzteres im Ueberschufs vorhanden, vollständig auf. Als Zwischenproduct bildet sich *Quecksilbercyanür*, $Hg_2(CN)_2$, als dunkelgrüner amorpher Niederschlag, der bei längerem Stehen oder Kochen in Quecksilber und Quecksilbercyanid zerfällt. Aus der nunmehr Kaliumchromat und Quecksilbercyanid enthaltenden Flüssigkeit krystallisirt das schon von Rammelsberg (3) und Caillot (4) erhaltene Doppelsalz $3 Hg(CN)_2 . 2 K_2CrO_4$. Das bei dieser Zersetzung auftretende fein vertheilte Quecksilber bildet ein schwarzes Pulver, das erst nach dem Verdunsten des

(1) JB. f. 1847 u. 1848, 367. — (2) Ber. 1882, 1489. — (3) JB. f. 1852, 438; vgl. auch Darby, JB. f. 1847 u. 1848, 417. — (4) Berzelius' JB. 5, 183.

Wassers zu kleinen Kügelchen zusammenfliefst. Mit diesem fein vertheilten Quecksilber kann man reine *Quecksilberspiegel* herstellen, indem man das schwarze Pulver auf eine Glasplatte aufträgt und das Wasser verdunsten läfst. Diese reinen Quecksilberspiegel haben eine mehr blaue Farbe und stehen daher den Zinnamalgamspiegeln bedeutend nach. Aehnlich wie mit Cyankalium verlaufen die Reactionen mit Jod- und Bromkalium. Mit Jodkalium entsteht zunächst Quecksilberjodür als grünes Pulver; durch überschüssiges Jodkalium wird darauf das Jodür in Quecksilber und Jodid zerlegt, das sich in dem überschüssigen Jodkalium zu einem Doppelsalz löst. Bromkalium wirkt ähnlich, die durch Fluorkalium entstehenden Verbindungen sind sehr leicht zersetzlich.

W. Pillitz (1) hat das bei der Einwirkung von Silbernitrat auf eine Lösung von Antimonoxyd in Kalilauge resultirende sogenannte *Silberoxydul* näher untersucht und gefunden, dafs dasselbe aus einem variablen Gemenge von metallischem Silber, metallischem Antimon und Silberoxyd besteht. Ob das Silberoxyd als blofser Gemengtheil oder in molekularer Verbindung, ob ferner das Antimon und Silber in chemischer Verbindung vorhanden sind, läfst sich vorläufig nicht mit Bestimmtheit sagen. Analog ist der durch Silbernitrat in einer alkalischen Lösung von Zinnoxydul entstehende schwarze Niederschlag, ein Gemenge von metallischem Silber mit wasserhaltiger Zinnsäure.

G. A. König (2) hat die Einwirkung der *Holzkohle auf Goldchloridlösungen* näher untersucht und nachgewiesen, dafs die vollständige Fällung des Goldes nur zum geringsten Theil durch die chemische Wirkung der Kohle (die Menge der nach der Gleichung : $4 AuCl_3 + 6 H_2O + C_3 = 2 Au_2 + 12 HCl + 3 CO_2$ entwickelten Kohlensäure war so gering, dafs nur etwa $^1/_{20}$ des Goldes hätte reducirt werden können), vielmehr zum gröfseren Theil auf der physikalischen Wirkung der Kohle beruht. Bei Anwendung von Lampenrufs wurde nur $^1/_4$ der ge-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1882, 27, 496. — (2) Chem. News **45**, 215; Chem. Centr. 1882, 456.

sammten Goldmenge niedergeschlagen, so dafs man hier ein Ausbleiben der physikalischen Wirkung annehmen mufs.

Nach Th. Wilm (1) wird von den bis jetzt untersuchten Platinmetallen *Palladium*, *Rhodium*, *Iridium und Platin* allein das letztere beim Glühen im Luftstrom nicht oxydirt, während die übrigen verhältnifsmäfsig leicht Sauerstoff absorbiren und zum Theil in Oxyde von bestimmter Zusammensetzung übergehen. Die genannten Metalle werden dazu als Schwamm oder als körnig-krystallinisches Pulver, wie sie durch Reduction ihrer Chlorammoniumdoppelsalze oder ihrer Ammoniumbasen im Wasserstoff erhalten werden, in gewogenen Mengen im Luftstrom so lange erhitzt, bis das Gewicht constant bleibt. *Reines Palladium* nimmt auf diese Weise um 6,68 Proc. seines ursprünglichen Gewichts (Pd_2O verlangt 6,99 Proc.) zu und bildet dann eine homogene schwarzgraue Masse, die durch Wasserstoff fast augenblicklich unter Wiederherstellung der ursprünglichen hellgrauen Farbe reducirt wird. *Reines Rhodium* erfährt hierbei eine Gewichtszunahme von 12,96 Proc. (RhO verlangt 13,29 Proc.) und bildet gleichfalls ein schwarzes Oxyd, das aber nicht sogleich, sondern erst beim gelinden Erwärmen durch Wasserstoff reducirt wird. *Iridium* nimmt unter gleichen Umständen um 4,55 Proc. zu, eine Zahl, welche dem gemischten Oxyd Ir_2O. IrO = 5,11 Proc. O entspricht. Wasserstoff reducirt dasselbe momentan unter Feuererscheinung.

Nach Demselben (2) ist das nach der gewöhnlichen Methode dargestellte *Palladium* sehr unrein. Der geschmolzene Regulus enthält beinahe 20 Proc. Platin und aufserdem noch Iridium und Rhodium, er ist sehr spröde und daraus dargestelltes Blech wird beim Glühen im Bunsen'schen Brenner ganz uneben und bedeckt sich mit Blasen. Zur Darstellung von reinem Palladium mufs man folgendermafsen verfahren. Das nach der

(1) Ber. 1882, 2225; im Ausz. aus J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1882, 240; Bull. soc. chim. [2] **38**, 611. — (2) Ber. 1882, 241; im Ausz. aus J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1881, 517 und 560; Bull. soc. chim. [2] **38**, 167.

Fällung des Platins als Platinsalmiak erhaltene Filtrat wird mit einem Ueberschufs von Ammoniak gekocht und dann die abfiltrirte, viel Kupfer enthaltende Lösung mit Salzsäure behandelt. Hierbei scheidet sich nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag aus, der je nach der vorhandenen Menge der anderen Platinmetalle entweder aus dem fast reinen *Palladoammoniumsalz*, $PdCl_2 . 2 NH_3$, besteht, oder schmutziggelb ist und dann noch das Rhodiumsalz, $RhCl_3 . 5 NH_3$, enthält. Diese Palladiumverbindung ist in kaltem wässerigen Ammoniak unlöslich, so dafs aus der ammoniakalischen Lösung bei wiederholter Fällung mit Salzsäure vollkommen reines $PdCl_2 . 2 NH_3$, ein hellgelbes leichtes krystallinisches, aus federförmig gebogenen Nadeln bestehendes Pulver, ausgeschieden wird. Wird das vom ersten Niederschlag des Palladiumsalzes erhaltene Filtrat, das die übrigen Metalle wahrscheinlich als complicirte Ammoniumverbindungen enthält, eingeengt, so scheidet sich beim Erkalten ein rothgelbes Pulver aus, aus welchem durch Umkrystallisiren aus Ammoniaklösung und durch Fällen mit Salzsäure die vollkommen reine *Rhodiumverbindung*, $RhCl_3 . 5 NH_3$, in kleinen blitzenden hellgelben Prismen erhalten werden kann.

Nach Joannis (1) krystallisirt *Kaliumpalladiumchlorid* in feinen Nadeln des quadratischen Systems; sie zeigen die Flächen des Prisma's und Octaëders. *Kaliumpalladiumbromid* bildet dicke Krystalle des rhombischen Systems. Manche bilden Durchkreuzungszwillinge und haben das Aussehen des Stauroliths.

S. M. Jörgensen (2) theilte vorläufig mit, dafs das von Vauquelin zuerst dargestellte, von Claus (3) analysirte *Rhodiumchloridammoniak*, $Rh_2 . 10 NH_3 . Cl_6$, in jeder Beziehung den Chloropurpureochloriden desKobalts und des Chroms (4) entspricht. Es ist in Salzsäure unlöslich, nur 4 Chloratome werden durch Silbersalze gefällt, die übrigen zwei erst bei anhaltendem Kochen. Salpetersäure fällt ein gelblichweifses *Chloropurpureorhodiumnitrat*, $Rh_2 . 10 NH_3 . Cl_2 . (NO_3)_4$, dessen wässerige Lösung durch

(1) Compt. rend. **95**, 295; vgl. auch diesen JB. S. 133. — (2) J. pr. Chem. [2] **25**, 346. — (3) JB. f. 1855, 433. — (4) JB. f. 1878, 278; f. 1879, 257.

Silbernitrat nicht gefällt wird. Ferner lassen sich mit Sicherheit die Existenz von Bromo-Jodo-Nitratopurpureorhodiumsalze nachweisen. Auch ist die Existenz von Roseo- und Xanthorhodiumsalzen constatirt. Die Fluorsilicate des Chloro-Bromo-Jodopurpureorhodiums bilden wie die entsprechenden Kobalt- und Chromsalze glänzende rhombische Tafeln von 74°. Das Choropurpureorhodiumplatinchlorid und Bromopurpureoplatinbromid zeigen dieselben charakteristischen Krystallaggregate wie die Kobalt- und Chromsalze. Das Nitratopurpureorhodiumdithionat krystallisirt in den für das Kobaltsalz so charakteristischen Xförmigen Aggregaten u. s. w. Nur in der Farbe sind die Rhodiumverbindungen den Kobalt- und Chromverbindungen unähnlich. Mit Ausnahme der Bromopurpureorhodiumsalze, die schwefelgelb, und der Jodopurpureorhodiumsalze, die tief chromgelb sind, sind alle Rhodiumverbindungen mit ungefärbten Säuren weifs mit einem schwachen Stich ins gelbliche, so dafs die auf die Farbe sich beziehende Nomenclatur hier wenig zutreffend ist.



Organische Chemie.

Allgemeines.

Nach K. Haushofer (1) krystallisirt *Metaldehyd*, C_2H_4O, tetragonal in Combinationen von P (111) und ∞ P ∞ (100); a : c = 1 : 0,2761; vollkommen spaltbar nach ∞ P ∞. Gemessen : (100) : (111) = 75°6′. — *Malons. Cadmium*, $CH_2(CO_2)_2Cd + 12 H_2O$, krystallisirt asymmetrisch; a : b : c = 0,6293 : 1 : 0,9215; α = 85°24′; β = 104°4′; γ = 88°6′. Beobachtet P′ (111), ′P $(1\bar{1}1)$, P, $(11\bar{1})$, ,P $(1\bar{1}\bar{1})$, 0P (001), ∞ $\check{P}$ ∞ (010), ½ ,$\check{P}$′ ∞ (012), ∞ P′, (110), ½ ,$\check{P}$ 3 $(\bar{1}36)$; (001) : (111) = 51°51′; (001) : $(1\bar{1}1)$ = 51°11′; (111) : $1\bar{1}1)$ = 50°51′; (111) : $(\bar{1}11)$ = 95°44′; $(1\bar{1}1)$: $(\bar{1}\bar{1}1)$ = 93°0′. — *Glycolamid*, $CH_2(OH)CONH_2$, krystallisirt rhombisch; a : b : c = 0,5883 : 1 : 0,5902; beobachtet : ∞ P (110), ∞ $\check{P}$ 2 (120), ∞ $\bar{P}$ ∞ (100), $\bar{P}$ ∞ (101), $\check{P}$ ∞ (011); (110) : $(1\bar{1}0)$ = 60°55′, (110) : (101) = 75°5′; Ebene der optischen Axen (001). — *Glycolanilid*, $CH_2(OH)CONHC_6H_5$, ist monosymmetrisch; a : b : c = 0,9298 : 1 : ?; β = 65°13′; Combination von ∞ P (110) und 0P (001); (001) : (110) = 71°19′; (110) : $(1\bar{1}0)$ = 80°19′. Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene. — *α-Aethoxyacrylsäure*, $CH_2{=}C(OC_2H_5){-}COOH$; asymmetrisch; α = 107°51′; β = 135°0′; γ = 121°32′; Beob-

(1) Zeitschr. Kryst. 7, 267 bis 295.

achtet : $\infty \breve{P} \infty$ (010), $\infty \bar{P} \infty$ (100), 0P (001); (001) : (100) = 43°52′; (001) : (010) = 81°34′; (100) : (010) = 62°20′. — *α-Dichlorpropionamid*, $CH_3CCl_2CONH_2$; monosymmetrisch; a : b : c = 4,7778 : 1 : ?; β = 59°54′; beobachtet $\infty P \infty$ (100), 0P (001), ∞P (110); vollkommen spaltbar nach (100); (001) : (100) = 59°54′; (100) : (110) = 76°24′. — *α-Dibrompropionsaures Kalium*, $CHBr_2CH_2CO_2K$, monosymmetrisch; a : b : c = 1,7753 : 1 : 1,4205; β = 82°0′; beobachtet : 0P (001), $-3P\infty$ (301), $\infty P \infty$ (100), $3P\infty$ (30$\bar{1}$), $P\infty$ (10$\bar{1}$), $-3P$ (331), 3P (33$\bar{1}$), $^4/_5$P (44$\bar{5}$), $^2/_3$P (22$\bar{3}$). (001) : (331) = 74°36′; (331) : (3$\bar{3}$1) = 114°16; (001) : (100) = 82°0′; Ebene der optischen Axen Symmetrieebene ($\infty P \infty$); erste Mittellinie nahezu normal auf 0P. — *Hydroxyisocapronsäure*, $(CH_3)_2CHCH_2CH(OH)CO_2H$; rhombisch; a : b : c = 0,6957 : 1 : ?; ∞P : ∞P = 69°39′; Ebene der optischen Axen das Makropinakoïd (100); erste Mittellinie die Verticalaxe. — *Hydroxyisocapronsaures Strontium*, $(C_6H_{11}O_3)_2Sr$, $2H_2O$; rhombisch; a : b : c = 0,6985 : 1 : 1,8241; (331) : (33$\bar{1}$) = 11°57′; (331) : ($\bar{3}$31) = 109°14. — *Hydroxyisocapronsaures Kupfer*, $(C_6H_{11}O_3)_2Cu$, H_2O; rhombisch; a : b : c = 0,8277 : 1 : 1,7893; beobachtet: 0P (001), P (111), ∞P (110); (001) : (111) = 70°23′; (111) : ($\bar{1}$11) = 93°2′. — *Hydroxyisocapronsaures Zink*, $(C_6H_{11}O_3)_2Zn$, $2H_2O$; rhombisch; a : b : c = 0,8224 : 1 : 1,6408; beobachtet : P (111), $^1/_2$P (112), $^2/_5$P (225); manchmal $^5/_2 \breve{P} \infty$ (052); (001) : (111) = 68°50′; (111) : ($\bar{1}$11) = 92°10′. — *Phenyldichlorpropionsäure*, $C_2H_2Cl_2(C_6H_5)COOH$; monosymmetrisch; a : b : c = 0,2306 : 1 : 0,3364; β = 77°23′; beobachtet : $\infty P \infty$ (010), $-P$ (111), P (11$\bar{1}$), $-2P2$ (121), 2P2 (12$\bar{1}$), 0P (001); vollkommen spaltbar nach $\infty P \infty$. (001) : (111) = 47°56′; (001) : ($\bar{1}$11) = 65°0′; (111) : ($\bar{1}$11) = 108°46′. Axenebene rechtwinkelig zur Symmetrieebene; erste Mittellinie die Orthodiagonale (010). — *Phenylbromchlorpropionsäure*, $C_2H_2BrCl(C_6H_5)$-COOH; monosymmetrisch; a : b : c = 0,2327 : 1 : 0,3269; β = 76°56′. Formen wie die vorige Verbindung, aber ohne ± 2P2. (111) : (1$\bar{1}$1) = 19°1′; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = 23°32′; (11$\bar{1}$) : (00$\bar{1}$) = 64°6′. — *Phenylchlorbrompropion-*

säure, $C_6H_5CHClCHBrCO_2H$; monosymmetrisch; a : b : c = 0,2388 : 1 : 0,3507; $\beta = 78^0 15'$. Im Uebrigen wie die vorherbeschriebene Säure. $(111):(1\bar{1}1) = 20^0 5'$; $(11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) = 24^0 14'$; $(11\bar{1}):(00\bar{1}) = 64^0 38'$. — *Phenylbrommilchsäure*, $C_6H_5CH(OH)CHBr CO_2H.H_2O$, krystallisirt rhombisch; a : b : c = 0,7798 : 1 : 1,5042; beobachtet: 0 P (001), $\infty \check{P} \infty$ (010), $\check{P} \infty$ (011), P (111), 2 P (221); (001) : (011) = $56^0 23'$; (221) : (001) = $78^0 27'$; Ebene der optischen Axen (100); erste Mittellinie die Verticalaxe. — *Phenylbrommilchsäure*, $C_6H_5CHBrCH(OH)CO_2H$ (Schmelzp. $121^0 5'$); monosymmetrisch; a : b : c = 1,0228 : 1 : 1,1843; $\beta = 53^0 34'$. — *Phenylchlormilchsäure*, $C_6H_5CH(OH)CHClCO_2H$; monosymmetrisch; a : b : c = 1,1093 : 1 : 1,3395; $\beta = 69^0 15'$; ∞P (110), $P\infty$ (011); vollkommen spaltbar nach 0 P (001); Ebene der optischen Axen in der Symmetrieebene ($\infty P \infty$). — *α-Chlorzimmtsäure*, $C_6H_5CHCClCOOH$; monosymmetrisch; a : b : c = 1,7827 : 1 : 1,7108; $\beta = 74^0 32'$; beobachtet : 0 P (001), ∞P (110), $\infty P \infty$ (100), $-P\infty$ (101), $P\infty$ $(10\bar{1})$. Ebene der optischen Axen Symmetrieebene $\infty P \infty$. — *β-Chlorzimmtsäure*, $C_6H_5CClCHCOOH$; rhombisch; a : b : c = 0,7217 : 1 : 0,8171; beobachtet : 0 P (001), P (111), $\infty \check{P} \infty$ (010), $\check{P} \infty$ (011). — *Diphenylguanidinchloroplatinat*, $[NH{=}C(N(C_6H_5)_2)NH_2 . HCl]_2 PtCl_4$; monosymmetrisch; a : b : c = 0,3875 : 1 : 1,5537; $\beta = 67^0 16'$; beobachtet : 0 P (001), P $(11\bar{1})$, $-$P (111), $^1/_2 P\infty$ (012); Ebene der optischen Axen Symmetrieebene $\infty P \infty$. — *Salzs. o-Methoxyphenyl-Guanidin*, $NH{=}C(NHC_6H_4OCH_3)NH_2 . HCl$; rhombisch; a : b : c = 0,9890 : 1 : 0,8693; 0 P (001), ∞P (110) + $\frac{P}{2}$ k (111) mit sphenoëdrischer Hemiëdrie. Spaltbar nach 0 P; Ebene der optischen Axen Makropinakoïd $\infty \bar{P} \infty$. — *Diäthylguanidin*, $NH{=}C(N(C_2H_5)_2)NH_2$; monosymmetrisch; a : b : c = 0,9249 : 1 : 1,4623; $\beta = 74^0 35'$; P $(11\bar{1})$, $-$P (111), $\infty P \infty$ (010). — *Dimethylguanidingoldchlorid*, $NH{=}C(N(CH_3)_2) NH_2 . HCl . AuCl_3$; rhombisch; a : b : c = 0,9844 : 1 : 1,2160; 0 P (001), P (111) und einmal $\infty \bar{P} \infty$ (100). — *Allylguanidinchloroplatinat*, $[NH{=}C(NHC_3H_5)NH_2 . HCl]_2 PtCl_4$; monosymmetrisch; a : b : c = 1,2761 : 1 : ?; $\beta = 54^0 20'$; Combination

∞P : 0P. — *Diäthylguanidinchloroplatinat*, [NH=C(NHC$_2$H$_5$)$_2$. HCl]$_2$PtCl$_4$; monosymmetrisch; a : b : c = 1,1088 : 1 : 1,4624; β = 84°25; —P (111), P (11̄1), 0P (001), P∞ (10̄1), ∞P∞ (010); spaltbar nach 0P. — *Diäthylguanidingoldchlorid*, NH=C(N(C$_2$H$_5$)$_2$)NH$_2$. HCl. AuCl$_3$; rhombisch; a : b : c = 0,5981 : 1 : ?; ∞P (110), ∞P̄∞ (100), 0P (001), ∞P̆∞ (010). — *Dimethylguanidingoldchlorid*, NH=C(NHCH$_3$)$_2$. HCl. AuCl$_3$; monosymmetrisch; a : b : c = 0,9226 : 1 : 0,8677; β = 74°55′; 0P (001), P (11̄1), P2 (12̄2), ∞P∞ (100), 2P∞ (021); manchmal ∞P∞; spaltbar nach (100). — *o-Toluidin-Guanidoguanidin-chloroplatinat*, C$_2$N$_5$H$_6$–C$_6$H$_4$CH$_3$. 2HCl. PtCl$_4$; rhombisch; a : b : c = 0,9338 : 1 : 1,0206; 0P (001), ∞P (110), ∞P̆∞ (010), P (111), 2P (221), 2P̆∞ (021). — *Naphtylguanidincarbonat*, [NH=C(NHC$_{10}$H$_7$)NH$_2$]$_2$H$_2$CO$_3$; rhombisch; a : b : c = 0,6657 : 1 : 1,2700; 0P (001), P̆∞ (011), 4P (441), seltener $^1/_2$P (112). Ebene der optischen Axen ∞P̆∞; erste Mittellinie Verticalaxe. — *Salzs. Naphtylguanidin*, NH=C(NHC$_{10}$H$_7$) NH$_2$. ClH; rhombisch; a : b : c = 0,7155 : 1 : 1,0964; ∞P (110), ∞P̄∞ (100), 0P (001), P̆∞ (011); Ebene der optischen Axen ∞P̆∞. — *Salzs. Nitrophenylalanin*, C$_6$H$_4$(NO$_2$)CH$_2$CH(NH$_3$Cl) CO$_2$H; rhombisch; a : b : c = 0,5015 : 1 : 0,6822; ∞P (110), ∞P̆∞ (010), P̆∞ (011); deutlich spaltbar nach (001); Ebene der optischen Axen (001); Doppelbrechung negativ. — *Phenylhydrazin*, C$_6$H$_5$N$_2$H$_3$; monosymmetrisch; a : b : c = 2,0442 : 1 : 3,3546; β = 65°5′; ∞P (110), 0P (001), P∞ (10̄1). — *Phenylthiosemicarbazid*, C$_6$H$_5$NH–NH–CS–NH$_2$; monosymmetrisch; a : b : c = 2,6028 : 1 : 1,4714; β = 83°49′; 0P (001), ∞P∞ (100), P (111), 2P (22̄1), 2P∞ (20̄1). Ebene optischer Axen Symmetrieebene. — *o-Hydrazinbenzoësäureanhydrid*, C$_6$H$_4$=[–NH–NH–CO–]; krystallisirt monosymmetrisch; a : b : c = 1,072 : 1 : 0,664; β = 75°18′; 0P (001), ∞P∞ (100), P (11̄1); vollkommen spaltbar nach ∞P∞; Ebene der optischen Axen Symmetrieebene ∞P∞. — *Methylacetylharnstoff*, C$_4$H$_8$N$_2$O$_2$; monosymmetrisch; a : b : c = 1,1849 : 1 : 1,0049; β = 68°3′; ∞P (110), 0P (001), ∞P∞ (100), ∞P∞ (010), P (11̄1), —P (111), P∞ (10̄1), 2P (221). — *Apocaffeïn*, C$_7$H$_7$N$_3$O$_5$;

monosymmetrisch; a : b : c = 1,6051 : 1 : 0,6976; $\beta = 74^{0}20'$; —P (111), P $(11\bar{1})$, —P $^{1}/_{3}$ (131), $\infty P\infty$ (010), einigemale —P $^{3}/_{5}$ (353). — *Diäthoxyhydroxycaffeïn*, $C_{12}H_{20}N_4O_5$; asymmetrisch; a : b : c = 0,8874 : 1 : 0,8260; $\alpha = 111^{0}2'$, $\beta = 106^{0}6'$, $\gamma = 74^{0}42'$; $\infty\bar{P}\infty$ (100), $\infty\breve{P}\infty$ (010), 0P (001), $\infty P,'$ (110), $'\breve{P},$ $(0\bar{1}1)$. — *Acecaffin*, $C_6H_{11}N_3O_2$; rhombisch; a : b : c = 0,6707 : 1 : 1,2445; ∞P (110), 0P (001), $\breve{P}\infty$ (011), $\infty\breve{P}\infty$ (010); (110) : $(1\bar{1}0)$ = $67^{0}42'$; (011) : $(0\bar{1}1)$ = $102^{0}26'$. — *Acetylacecaffin*, $C_6H_{10}(C_2H_3O)N_3O_2$; monosymmetrisch; a : b : c = 1,4280 : 1 : 1,5701; $\beta = 73^{0}14$; $\infty P\infty$ (100), ∞P (110), 0P (001), $P\infty$ $(10\bar{1})$, $^{2}/_{5}P\infty$ (205); (001) : (100) = $73^{0}14'$; (100) : (110) = $53^{0}48'$; $(10\bar{1})$ (100) = $49^{0}43'$. — *Cantharidin*, $C_{10}H_{12}O_4$ rhombisch; a : b : c = 0,8941 : 1 : 0,5388; $\breve{P}\infty$ (011), $\bar{P}\infty$ (101), $\infty\bar{P}\infty$ (100), $\infty\breve{P}\infty$ (010), P (111). (1). — *Alizarin*, $C_{14}H_8O_4$; rhombisch; a : b : c = 0,8071 : 1 : ?; beobachtet: ∞P (110), $\infty\breve{P}\,^{1}/_{3}$ (310); (110) : $(1\bar{1}0)$ = $77^{0}49'$.

Nach P. Friedländer (2) krystallisirt *Diäthylphtalylketon*, $C_8H_4O_2(C_2H_5)_2$, quadratisch [a : b = 1 : 1,0058; beobachtet : (111) P, (221) 2P, (110) ∞P; (111) : $(1\bar{1}1)$ = $70^{0}41'$; Doppelbrechung stark positiv]. — *Diphenylenglycolsäureäther* (3), $C_{14}H_9O_3{-}C_2H_5$, krystallisirt asymmetrisch. [a : b : c = 1,0094 : 1 : 0,7922; $\alpha = 90^{0}36'$, $\beta = 114^{0}20^{0}$, $\gamma = 88^{0}16'$, A = $89^{0}53'$, B = $114^{0}20'$, C = $88^{0}22'$; beobachtet : (100) $\infty\breve{P}\infty$, (010) $\infty\bar{P}\infty$, (001) 0P, (110) ∞P, $(11\bar{1})$ P, $(21\bar{1})$ $2\breve{P},2$. (010) : (001) = $90^{0}7'$; (100) : (001) = $65^{0}40'$; (100) : (010) = $91^{0}38'$; (110) : (010) = $48^{0}16'$; $(11\bar{1})$: $(00\bar{1})$ = $55^{0}54'$; Spaltbarkeit nicht vorhanden.] — *Cinchen*, $C_{19}H_{20}N_2$ (4), krystallisirt rhombisch [a : b : c = 0,6028 : 1 : 0,4972; (010) : (110) = $58^{0}55'$; (010) : (111) = $69^{0}1'$; optische Axenebene (001); erste Mittellinie (010); Dispersion äufserst gering]. — *Dibromamidophtalsäureäther*, $C_6HBr_2NH_2(CO_2C_2H_5)_2$, krystallisirt mono-

(1) Cantharidin wurde schon von Marignac (Rech. sur les formes crystall. des quelques comp. org. Genève, 1855; vgl. JB. f. 1850, 755) gemessen; Haushofer bestätigt Dessen Angaben. — (2) Zeitschr. Kryst. 8, 590. — (3) JB. f. 1877, 804. — (4) JB. f. 1881, 940.

symmetrisch [a : b : c = 1,4605 : 1 : 1,4106; β = 57°52'; (001) : (011) = 50°4'; (001) : (100) = 57°52'; (001) : ($\bar{1}$01) = 59°16'. Spaltbarkeit unvollkommen nach (100)]. — *Picolindicarbonsäure*, $C_6H_5N(CO_2H)_2$ (1), krystallisirt rhombisch [a : b : c = 0,58007 : 1 : 0,31412; (110) : (1$\bar{1}$0) = 60°14'; (011) : (010) = 72°34']. — *Nitrochinolin*, $C_9H_6N(NO_2)$, krystallisirt monosymmetrisch in Combinationen von (100), (010), (110) und (120); beobachtet: (100) : (110) = 21°40'. — *Nitrolepidin*, $C_{10}H_8N(NO_2)$, krystallisirt rhombisch; a : b = 0,795 : 1; (110) : (1$\bar{1}$0) = 77°. — *Dimethyldiphenyltetrazon*, $(C_6H_5)(CH_3)N_4(CH_3)(C_6H_5)$; monosymmetrisch; a : b : c = 1,7422 : 1 : ?; β = 85°38'; (110) : 1$\bar{1}$0) = 123°13'; (110) : (001) = 85°38'. — *α-Ditolylpropionsäure*, $C_{17}H_{18}O_2$ (2), krystallisirt monosymmetrisch; a : b : c = 0,9925 : 1 : 1,5797; β = 75°4'; (100) : (001) = 75°4'; (100) : (110) = 43°48'; (100) : (10$\bar{1}$) = 35°55'; optische Axenebene (010).

L. Henniges (3) hat einige *organische Verbindungen krystallographisch* untersucht. — *Dinitrobenzoësäure*, $C_6H_3(CO_2H)_{[1]}NO_{2[3]}NO_{2[5]}$; monosymmetrisch; 1,119072 : 1 : 1,1294376; β = 83°36'56"; optische Axen $\infty P \infty$; Doppelbrechung sehr stark negativ. — *Durol*, $C_6H_2(CH_3)_{4[1,2,4,5]}$; monosymmetrisch; 2,460923 : 1 : 1,99751; β = 64°32'50"; optische Axen $\infty P \infty$; Doppelbrechung negativ. — *Tribrommesitylen*, $C_6Br_3(CH_3)_3$; asymmetrisch; 0,579833 : 1 : 0,49424. — *Dinitrobenzoësaures Natrium*, $C_6H_3(CO_2Na)_{[1]}NO_{2[3]}NO_{2[5]}$; hexagonal-rhomboëdrisch; 1 : 0,592345. — *Phtalyläthylhydroxylamin*, $N[C_6H_4(CO_2)_2,C_2H_5O]$; rhombisch; 0,894278 : 1 : 0,63332; optische Axen $\infty \bar{P} \infty$; Doppelbrechung stark negativ. — *Sulfanilsaures Natrium*, $C_6H_4(NH_2)(SO_3Na) . 2 H_2O$; rhombisch; 0,785494 : 1 : 0,7948; optische Axen $\infty \breve{P} \infty$; Doppelbrechung stark positiv. — *Sulfanilsaures Baryum*, (+ 3½ H_2O); rhombisch; 0,620228 : 1 : 0,554504. — *Chinon*, $C_6H_4O_2$; monosymmetrisch; 1,0325 : 1 : 1,71; optische Axen $\infty P \infty$; Doppelbrechung stark negativ. — Nach F. Barner (4) krystallisirt

(1) JB. f. 1881, 919. — (2) JB. f. 1881, 769. — (3) Ann. Phys. Beibl. 6, 446. — (4) Ann. Phys. Beibl. 6, 778.

($\alpha\beta$)-*Dinitro-p-xylol*, $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)_2$, rhombisch, sphenoïdisch, hemiëdrisch; 0,69649 : 1 : 1,06850; α-*Dinitro-p-xylol*, $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)_2$, monosymmetrisch; 0,869502 : 1 : 0,63818; $\beta = 81^0 14' 52''$; *p-Kresolbenzoat*, $C_6H_5COO-C_7H_7O$, monosymmetrisch; 0,74167 : 1 : 0,56959; $\beta = 70^0 47' 36''$; *Benzoyl-p-Dinitrodiphenylamin*, $C_6H_5CON(C_6H_4NO_2)_2$; monosymmetrisch; 1,45822 : 1 : 1,01295; $\beta = 67^0 58' 11''$. — *Benzanishydroxamsäureäthyläther*, $ON(C_7H_5O)_{[1]}(C_8H_7O_2)_{[2]}(OC_2H_5)_{[3]}$; monosymmetrisch; 1,51813 : 1 : 0,66584; $\beta = 61^0 16' 9''$. — *Di-m-nitrotoluol*, $C_6H_3(NO_2)_2CH_3$, monosymmetrisch; 0,469055 : 1 : 0,52764; $\beta = 89^0 50' 40''$. — *Phtalyl-m-nitro-p-toluidid*, $C_6H_4[-CO-]_2=N-C_7H_6NO_2$; asymmetrisch; 0,987549 : 1 : 1,32055; $\alpha = 91^0 39{,}2'$; $\beta = 102^0 24{,}16'$; $\gamma = 88^0 22{,}34'$; A = $91^0 20'$; B = $102^0 22'$; C = $88^0 42'$. — Nach R. Bertram (1) krystallisiren monosymmetrisch: β-*Benzanishydroxamsäureanisäther*, $ON(C_7H_5O)_{[1]}(C_8H_7O_2)_{[2]}(C_2H_5)_{[3]}$ (0,748118 : 1 : 0,802848; $\beta = 75^0 21{,}15'$); *Trinitrodiphenyl*, $C_{12}H_8(NO_2)_3$ (0,547156 : 1 : 1,40087; $\beta = 88^0 6{,}57'$); *m-dinitrobenzoësaures Kalium*, $C_6H_3(NO_2)CO_2K$ (0,399381 : 1 : 0,419506; $\beta = 89^0 3{,}3'$); *dinitrophenolsulfosaures Baryum*, $C_6H_2(NO_2)_2SO_4Ba \cdot 3^1/_2 H_2O$ (0,705822 : 1 : 1,885134; $\beta = 88^0 27{,}15'$). Rhombisch krystallisiren: *Bromacetophenon* (0,976143 : 1 : 0,215959); *Xylidinbromhydrür*, $C_8H_9NH_2 \cdot HBr$ (0,830749 : 1 : 1,2128) und *o-Toluidinbromhydrür* (0,913446 : 1 : 0,307670). *Benzhydroxamsäureäthyläther*, $ON(C_7H_5O)_{[1]}(C_2H_5)_{[2]}H$, ist asymmetrisch (0,610109 : 1 : 0,851635; $\alpha = 85^0 32{,}22'$; $\beta = 109^0 31{,}32'$; $\gamma = 100^0 31{,}36'$; A = $88^0 58'$; B = $109^0 3{,}20'$; C = $99^0 36'$). *Dibromsuccinimid*, $C_4H_3Br_2O_2N$, ist monoklin (1,45184 : 1 : 0,962639; $\beta = 59^0 1{,}15'$).

O. Lehmann (2) hat Seine *mikrokrystallographischen Untersuchungen* organischer Verbindungen fortgesetzt (3). *Trinitro-m-kresol*, $C_6H(CH_3)(NO_2)_3OH$, krystallisirt aus seinem Schmelzfluſs in zwei Modificationen; mit Anilin vereinigt es sich zu einer wenig beständigen, in Chloroform unlöslichen Verbin-

(1) Ann. Phys. Beibl. **6**, 779. — (2) Zeitschr. Kryst. **6**, 580. — (3) JB. f. 1881, 1, 360.

dung. — Die *Base* $C_{36}H_{29}N_5$ (1) wird aus Anilin in Form monosymmetrischer Nadeln erhalten, welche sich außerordentlich häufig zu Durchkreuzungszwillingen vereinigen, eine sehr ausgesprochene Neigung zur Krümmung besitzen und sehr dichroïtisch sind. — *Amidoazobenzol*, $C_6H_5-N_2-C_6H_4-NH_2$, krystallisirt in monosymmetrischen (Basis, Orthopinakoïd, 2 Hemidomen, Prisma, Klinodoma) Formen, deren Habitus sowohl mit der Schnelligkeit der Krystallisation als auch mit dem Lösungsmittel sehr veränderlich ist. — *m-Toluylendiamin*, $C_6H_3(CH_3)=(NH_2)_2$, bildet rhombische Prismen und feine haarförmige Krystalle, die nur an einem Ende weiter wachsen. — *Harnstoff* krystallisirt tetragonal mit hemimorphem Habitus wegen sphenoïdischer Hemiëdrie. — *Perchloräthan*, C_2Cl_6, existirt in drei physikalisch-isomeren Modificationen, die durch Temperaturänderung wechselweise in einander übergeführt werden können. Als Lösungsmittel ist Terpentinöl oder Anilin anzuwenden. Bei höchster Temperatur bilden sich reguläre Krystalle, die bei Abkühlung erst in asymmetrische, dann in rhombische übergehen; beim Erwärmen verwandeln sich die letzteren wieder in asymmetrische und diese in rhombische Formen. — *p-Phenylendiamin*, $C_6H_4(NH_2)_2$, scheidet sich aus Wasser in monosymmetrischen Krystallen ab, die in der Flüssigkeit nach und nach in rhombische Blättchen übergehen. — *m-Phenylendiamin* bildet hemimorphe, rhombische Krystalle, die manchmal Krystallwasser enthalten. — *α-Naphtol*, $C_{10}H_7OH$, krystallisirt monosymmetrisch, *p-Phenylendiaminchlorhydrat*, $C_6H_4(NH_2)_2 . 2 HCl$, asymmetrisch, *o-Acettoluid*, $CH_3CONH-C_7H_7$, monosymmetrisch, *o-amidotoluolsulfosaures Natrium*, $C_7H_6(NH_2)SO_3Na$, rhombisch, mit großer Neigung zu hemimorpher Ausbildung; *β-Naphtylphenylamin*, $C_{10}H_7NHC_6H_5$, krystallisirt rhombisch; *m-Dichloracetanilid*, $C_6H_3Cl_2NH-C_2H_3O$, bildet monosymmetrische Krystalle von wechselndem Habitus; *amidonaphtalinsulfosaures Natrium*, $C_{10}H_6(NH_2)SO_3Na$, besteht aus monosymmetrischen, *α-Naphtylphenylamin* wahrscheinlich aus rhombischen Krystallen.

(1) JB. f. 1877, 488.

E. Johanson (1) empfiehlt zur *Beschleunigung des Einäscherns* die betreffende Substanz abwechselnd zum Glühen zu erhitzen und wieder kalt werden zu lassen, um die oxydirende Wirkung der Luft zu steigern — ein Verfahren, welches in praxi schon lange angewendet wird *(K.)*.

J. Wislicenus (2) lieferte einen Beitrag zur *Schätzung von Haftenergien der Halogene* und *des Natriums* an *organischen Resten*. Er liefs unter übrigens gleichen Umständen auf *Natriumacetessigester, Methyljodür, Aethylbromür, Aethyljodür, Propyljodür, Allylchlorür, -jodür, -bromür, Benzylchlorür, -bromür Chloressigester* und *β-Jodpropionsäureester* einwirken und bestimmte die hierbei stattfindende freiwillige Temperaturerhöhung sowie ferner die zur vollständigen Umsetzung nöthige Zeit. Aufser den genannten Verbindungen wurden auch *Octyljodür*, secund. *Mannithexylchlorür, Cetyljodür, Brombuttersäureester* und *Vinyljodür*, ferner *Natriumäthylacetessigester* und *-Malonsäurester* in den Kreis der Untersuchung gezogen. Wislicenus gelangte zu folgenden Schlüssen: 1) Gegenüber dem nämlichen organischen Reste besitzt Chlor die gröfste, Jod die geringste Haftenergie. 2) Unter den Verbindungen eines Halogens mit isomeren Resten zeigen die primären die geringsten, die tertiären die gröfsten Haftenergien. 3) Die Haftenergien der Halogene, vor allem diejenige des Jods, an Alkoholradicalen nimmt bei steigendem Molekulargewicht der letzteren zu. 4) Die Haftenergie des Halogens vermindert sich beträchtlich, wenn der Rest ein primäres ungesättigtes Alkoholradical ist, wird dagegen bedeutend gesteigert, wenn das Halogen an ein zwar primäres, aber ungesättigtes Kohlenstoffatom gebunden ist. 5) Vermindernd wirkt auch die directe oder durch CH_2 vermittelte Bindung der mit dem Halogen vereinigten CH_2-Gruppe an Carboxyl. — Bei Einwirkung von *Natrium* auf *Aethylacetessigester* und auf *Malonsäureester* ist die Temperaturerhöhung eine viel geringere als wie bei der Einwirkung von Natrium auf Acetessigsäureester.

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. **21**, 122. — (2) Ann. Chem. **212**, 239.

Nach W. Spring und C. Winsinger (1) widersteht *Aethylsulfosäure*, $C_2H_5SO_3H$, der Einwirkung von *Chlor*; *Trichlorjod* reagirt bei siebenstündigem Erhitzen auf 150° nach der Gleichung: $C_2H_5SO_3H + 4JCl_3 = C_2Cl_6 + Cl\text{-}SO_3H + 5HCl + 2J_2$; bei Anwendung geringerer Mengen von Chlorjod entsteht stets eine Dichlorsulfosäure, welche beim Behandeln mit Barythydrat *monochlorisäthionsaures Baryum*, $C_2H_3ClSO_4Ba$, mit Ammoniak *Monochlortaurin*, $C_2H_3Cl(NH_2)SO_3H$ (Schmelzp. 191 bis 201°), liefert. Mit Silbercarbonat setzt sich die Dichloräthylsulfosäure zu *chlorisäthionsaurem Silber* um. — *Diäthylsulfon*, $(C_2H_5)_2SO_2$, ist gegen Chlor beständig; mit Trichlorjod 7—8 Stunden auf 140 bis 150° erhitzt, zerfällt es glatt nach folgender Gleichung: $(C_2H_5)_2SO_2 + 8JCl_6 = 2C_2Cl_6 + Cl_2SO_2 + 4J_2 + 10HCl$. Mit einer geringeren Menge Chlorjod, als wie der Gleichung entspricht, behandelt, giebt es: *Trichloräthan*, *Tetrachloräthan*, *Monochlordiäthylsulfon*, $C_2H_5SO_2C_2H_4Cl$, und Thionylchlorid. — Auf trockenes *Aethyloxysulfid* wirkt Chlor derart ein, daſs sich Chloräthyl und das Chlorid einer mehr oder weniger gechlorten Sulfinsäure bilden; aus feuchtem Aethyloxysulfid entstehen Chloräthyl, Salzsäure und *Aethylsulfonchlorid*, $C_2H_5SO_2Cl$.

Nach C. Friedel und J. M. Crafts (2) erleiden alle *organischen Verbindungen*, welche die Gruppe OH oder diejenige OR enthalten, unter dem Einflusse von Chloraluminium tiefgreifende Veränderungen. Ferner werden die höheren Homologen des *Benzols* durch Aluminiumchlorid sehr leicht in Kohlenwasserstoffe, welche dem Benzol näher stehen, verwandelt, *Hexamethylbenzol* (3) z. B. in Durol. *Trimethylmethan* wird leicht in Diphenylmethan übergeführt, wenn man es mit dem gleichen Gewichte Aluminiumchlorid auf 75° erhitzt. — Das zu synthetischen Reactionen benutzte Aluminiumchlorid muſs möglichst wasserfrei sein und darf nicht mehr als 5 Proc. Rückstand beim Erhitzen hinterlassen; die käufliche Verbindung enthält fast immer Kohlenoxychlorid und geschwefelte Substanzen.

(1) Ber. 1882, 445. — (2) Chem. Soc. J. 41, 115; vgl. JB. f. 1877, 320. — (3) JB. f. 1880, 455.

Cyanverbindungen und Verwandtes.

Nach Berthelot (1) wird *Cyan* durch Erhitzen (Passiren einer rothglühenden Röhre) nur langsam zersetzt, schneller durch kurze Entladungen eines starken Stromes und besonders durch den elektrischen Flammenbogen; in letzterem Falle ist die Zersetzung in Stickstoff und Kohle beinahe eine explosive.

Nach A. Fock (2) krystallisirt *Cyansilber-cyankalium*, $KAg(CN)_2$, rhomboëdrisch-hemiëdrisch. a : c = 1 : 2,0703. Beobachtet : $(10\bar{1}1)$ und (0001); $(0001):(10\bar{1}1) = 67^{0}18'$. Spaltbarkeit nicht beobachtet; Doppelbrechung positiv.

Nach Ch. Brame (3) coagulirt nur wässerige, nicht aber gasförmige *Cyanwasserstoffsäure* Eiweifs und Eiweifslösungen. — Die Cadaver mit Blausäure vergifteter Thiere widerstehen der Fäulnifs sehr lange; werden dieselben in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt, so geht nach einigen Monaten die Blausäure in ameisensaures Ammoniak über. Sollen Thierleichen mit Blausäure einbalsamirt werden, so ist es zweckmäfsig, nach der Blausäure noch eine geringe Menge eines wasserentziehenden Körpers, z. B. Chlorzink, einzuführen. — Das direct aus Ameisensäure und Ammoniak dargestellte *ameisensaure Ammonium* ist nach Brame sehr leicht zerfliefslich.

Nach L. Claisen und F. E. Matthews (4) bildet sich eine feste Verbindung von *Chlorwasserstoff* mit *Cyanwasserstoff*, $2HCN.3HCl$, wenn man trockenes Salzsäuregas in Lösungen trockener Cyanwasserstoffsäure in Essig-, Ameisen- oder Benzoësäureäther einleitet. Sie ist farblos, in trockenem Zustande auch geruchlos, raucht an feuchter Luft stark und scheint wenig giftig zu sein; ihre wässerige Lösung enthält nur Spuren von Blausäure. Beim Kochen mit Alkohol zersetzt sich die Verbindung unter Bildung von Salmiak, Ameisensäureäther und *Formamidin*, $CH{\equiv}(-NH_2,{=}NH)$ (Schmelzp. 81⁰), dessen *Chloro-*

(1) Compt. rend. **95**, 955; vgl. JB. f. 1880, 392. — (2) Zeitschr. Kryst. **7**, 62. — (3) Compt. rend. **94**, 1656. — (4) Chem. Soc. J. **41**, 264; vgl. JB. f. 1867, 353; f. 1869, 310.

platinat die Formel $(CN_2H_4)_2PtCl_6H_2$ besitzt (1). — *Cyanwasserstoff-Bromwasserstoff*, 2 HCN, 3 HBr, ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich mit Wasser und Alkohol äufserst lebhaft. — Wird *Blausäure* unter Abkühlung mit der theoretischen Menge concentrirtester *Salzsäure* versetzt und bleibt dann die Mischung mehrere Wochen im Vacuum über Natronkalk sich selbst überlassen, so entsteht *Formamid*.

Nach L. Sestini und A. Funaro (2) ist der unter den Reductionsproducten des *Sulfocyanwasserstoffs* aufgefundene *Methylthialdehyd* (3), der überdiefs erst gegen das Ende der Reaction auftritt, nicht aus dem Rhodanwasserstoff direct, sondern aus dem Schwefelkohlenstoff entstanden, welcher sich aus letzterem unter dem Einflusse verdünnter Schwefelsäure bildet. — Um aus Ammoniakdüngern, welche von den Abfällen der Gasfabrikation herrühren, das Rhodan zu entfernen, behandeln Sestini und Funaro dieselben mit Eisen und verdünnter Schwefelsäure; das Eisen entfernen Sie, nachdem es oxydirt ist, mit Kalk.

Nach A. Steiner (4) wird *Perthiocyansäure* beim Eintragen in verdünnte *Cyankalium*lösung unter Entwicklung von Blausäure quantitativ in *Thiocyankalium* übergeführt : $C_2N_2S_3H_2 + 3 KCN = 3 CNSK + 2 HCN$.

E. Carstanjen und A. Ehrenberg (5) untersuchten die *Einwirkung* verschiedener *Säuren* auf *Knallquecksilber*, um zu entscheiden, ob dasselbe zu den Nitrilen oder zu den Isonitrilen gehöre. Sie fanden, dafs *Salzsäure*, *Bromwasserstoff-* oder *Jodwasserstoffsäure* das Quecksilbersalz leicht angreifen und dafs sich dabei, unter vorübergehender Abscheidung der betreffenden Halogenquecksilberoxydulverbinduug, Kohlensäure, Blausäure, Ammoniak und Hydroxylamin bilden. Verdünnte *Schwefelsäure* (1 : 5) wirkt in der Kälte fast gar nicht auf Knallquecksilber ein; beim Erhitzen scheiden sich, unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure, oxals. und schwefels.

(1) JB. f. 1867, 355. — (2) Gazz. chim. ital. **12**, 184. — (3) Formyl (Methyl-)sulfaldehyd, JB. f. 1867, 389. — (4) Ber. 1882, 1603. — (5) J. pr. Chem. [2] **25**, 232.

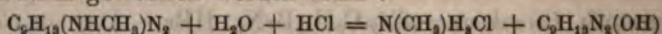
Quecksilberoxydul ab, während Ammon- und Hydroxylaminsalze in Lösung bleiben. Aehnlich wie gegen Schwefelsäure verhält sich Knallquecksilber gegen *Weinsäure*, *Oxalsäure* und *Essigsäure*. In *Rhodanwasserstoffsäure* löst sich Knallquecksilber unter Wärmeentwicklung und Freiwerden von Kohlensäure auf; bei höherer Temperatur scheiden sich Schwefelquecksilber und Quecksilber ab; aus der Lösung krystallisirt dann beim Eindampfen ein noch nicht näher untersuchtes Quecksilbersalz in perlmutterglänzenden Blättchen. In *Blausäure* löst sich Knallquecksilber ohne Gasentwicklung auf; *Rhodanammonium* und *Thioharnstoff* wirken sehr lebhaft auf dasselbe ein; die bei diesen Umsetzungen entstehenden Körper sind noch nicht untersucht worden. — Durch Zink und Schwefelsäure, Zinn und Salzsäure, Zink und Ammoniak wird das Knallquecksilber in der Weise zerlegt, dafs aller in ihm vorhandene Kohlenstoff in Kohlensäure, aller Stickstoff in Ammoniak verwandelt wird. Behandelt man dagegen in Wasser suspendirtes Knallquecksilber mit Natriumamalgam, so entstehen neue eigenthümliche Verbindungen, aus deren Lösung beim Eindampfen kein Ammoniak, mit Zinkstaub Ammoniak und Methylamin, mit verdünnten Säuren Blausäure sich entwickeln; werden die Lösungen, die mit den Salzen schwerer Metalle weifse oder gefärbte, zum Theil explosive Niederschläge geben, verdampft, so scheidet sich zuerst ein weifses, in Alkohol schwer lösliches Natronsalz, dann ein gelbes Natronsalz ab, welches von Alkohol leicht aufgenommen wird. Das erstere Salz enthält 27,5 bis 27,6 Proc. Natrium, das gelbe 29,7 Proc. Beide Salze, besonders das gelbe, sind sehr explosiv. Durch Salzsäure wird das weifse Salz unter stürmischer Blausäureentwicklung zersetzt. Die Lösungen dieser Salze geben mit Blei- oder Quecksilbersalzen weifse (84,5 Proc. Pb; 65 bis 67,1 Proc. Hg) und gelbe (72 Proc. Pb) Niederschläge. — Die Lösung, die durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Knallquecksilber erhalten wird, färbt sich auf Zusatz von Eisenoxydoxydulsalz rothviolett, erhitzt sich stark und entwickelt Ammoniak und Kohlensäure; gleichzeitig scheidet sich ein dunkelbraunes Pulver aus ihr ab. Auf weitere Details

und auf Mittheilungen über die Einwirkung von *Jodäthyl* auf *Knallquecksilber* mufs, da endgültige Resultate noch ausstehen, verwiesen werden.

E. v. Meyer (1) hat Seine Untersuchungen über das *Kyanäthin* und die aus demselben entstehenden Basen (2) fortgesetzt und kommt jetzt zu dem Schlusse, dafs dem Kyanäthin und der mit ihm in engem Zusammenhange stehenden schon früher beschriebenen *Oxybase* wahrscheinlich die folgenden Formeln zukommen, dem ersteren : $C_9H_{13}N(NH)NH_2$, der letzteren $C_9H_{13}N(NH)O$. — *Kyanconiin*, $C_9H_{14}N_2$, ist in völlig reinem Zustande ein farbloses, bei 204 bis 205° siedendes Oel von circa 0,93 spec. Gewicht. Mit Quecksilberchlorid verbindet es sich zu einem in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht löslichen Doppelsalze $HgCl_2 . C_9H_{14}N_2 . {}^1/_2 H_2O$, welches gegen 90° schmilzt. — Einfache Salze des Kyanconiins konnten nicht rein erhalten werden. — Mit Jodäthyl vereinigt sich Kyanconiin bei 160° zu *jodwasserstoffs. Aethylkyanconiin*; das entsprechende *Chloroplatinat*, $C_9H_{13}(C_2H_5)N_2HCl_2PtCl_4$, krystallisirt in gelben zugespitzten Prismen, die sich in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol sehr schwer lösen. Auch mit *Acetylchlorid* geht Kyanconiin eine krystallisirende *Verbindung* ein; wahrscheinlich kommt derselben die Formel $C_9H_{14}N_2 . CH_3COCl$ zu. — Bromwasser erzeugt in der wässerigen Lösung des Kyanconiins ein unbeständiges Polybromid ($C_9H_{14}N_2 . HBr . Br_2$?), aus dem durch Ammoniak die ursprüngliche Verbindung zurückgewonnen werden kann. An der Luft verwandelt sich das Polybromid in ein Oel; dieses erstarrt nach und nach und besteht wahrscheinlich aus bromwasserstoffs. *Bromkyanconiin*, $C_9H_{13}BrN_2 . HBr$. — Das aus *Chlorkyanconiin* durch Zink- und Salzsäure entstehende Zinksalz besitzt die Formel $C_{18}H_{30}N_4(HCl)_2ZnCl_2$; das nämliche Salz entsteht unter übrigens gleichen Bedingungen aus Kyanconiin, welches letztere indefs kein krystallisirendes Zinkchloriddoppelsalz liefert. Die aus obigem Salz durch Natron in Freiheit gesetzte Base zersetzt sich bei der Destillation, z. Th. unter Bil-

(1) J. pr. Chem. [2] **26**, 337. — (2) JB. f. 1880, 397.

dung von Kyanconiin; mit Zinkoxydhydrat giebt sie eine krystallisirende Verbindung $2\,Zn(OH)_2 . C_{18}H_{30}N_4$. — In eisessigsaurer Lösung wirkt *salpetrige Säure* nach folgender Gleichung auf Kyanäthin ein : $C_9H_{15}N_3 + NO_2H = N_2 + H_2O + C_9H_{14}N_2O$; die Oxybase ist identisch mit *Oxykyanconiin*. — Beim Erhitzen von Kyanäthin mit Jodmethyl auf 160° entstehen die jodwasserstoffs. Salze von Kyanäthin und *Methylkyanäthin* und ferner ein *Superjodid*, welches aus der heifsen wässerigen Lösung des Gemenges in feinen dunkelrothen Nadeln krystallisirt. Die von demselben abfiltrirte Lösung behandelt man mit Silberoxyd, zieht sie dann mit Aether aus und destillirt den Extract, nachdem derselbe durch Kalk getrocknet worden ist. *Methylkyanäthin*, $C_9H_{14}(CH_3)N_3$, siedet bei 257 bis 258° und schmilzt gegen 74°; es löst sich leicht und mit stark alkalischer Reaction in Wasser; die kalt gesättigte Lösung trübt sich beim Erwärmen. In der Wärme besitzt die neue Base einen eigenthümlichen alkalischen Geruch; sie ist sehr hygroskopisch und zieht auch Kohlensäure begierig an; sie treibt Ammoniak aus dessen Salzen aus, schlägt Metalle aus deren Lösungen als Oxydhydrate nieder und geht mit Quecksilberchlorid und mit Silbernitrat Doppelverbindungen ein; die Silberverbindung, $2\,C_9H_{14}(CH_3)N_3 . AgNO_3$, krystallisirt aus heifsem Wasser in Blättchen. Das *Chloroplatinat*, $[C_9H_{14}(CH_3)N_3 . HCl]_2PtCl_4$, besteht aus gelben, schief rhombischen Prismen, die sich in Wasser und in Alkohol ziemlich leicht lösen. Mit Salzsäure auf 180° erhitzt spaltet sich Methylkyanäthin in Methylamin und die Oxybase, welche auf gleiche Weise aus Kyanäthin gewonnen werden kann :



$$C_9H_{13}(NHCH_3)N_2 + H_2O + HCl = N(CH_3)H_3Cl + C_9H_{13}N_2(OH)$$

und welche auch beim Erhitzen von Chlorkyanconiin mit verdünnter Schwefelsäure entsteht. Durch rauchende Schwefelsäure wird Chlorkyanconiin nicht angegriffen; gegen salpetrige Säure ist Methylkyanäthin beständig (1). — *Aethylkyanäthin*, $C_9H_{14}(C_2H_5)N_3$,

(1) Die physiologische *Wirkung* von Methylkyanäthin besteht nach Walton im Erregen der Gehirnzellen, was heftige Krämpfe zur Folge hat; Chloral, Chloroform und Morphin heben diese Wirkung auf.

schmilzt bei 45° und siedet bei 259 bis 261°. — Die *Oxybase* $C_9H_{14}N_2O$ verbindet sich bei 150° mit Jodmethyl zu $C_9H_{13}(CH_3)N_2O . HJ$. Die entsprechende *Methyloxybase*, $C_9H_{13}(CH_3)N_2O$, krystallisirt aus Aether in weifsen lockeren Nadeln vom Schmelzpunkt 76,5°; sie destillirt bei 275 bis 276° ohne Zersetzung und löst sich bei 18° in 12 bis 13 Thln. Wasser. Diese Lösung reagirt schwach alkalisch und trübt sich beim Erwärmen. Mit Wasserdämpfen ist die Base flüchtig. Das *Chloroplatinat*, $[C_9H_{13}(CH_3)N_2O . HCl]_2PtCl_4$, krystallisirt in gelben rhombischen Prismen; das *Quecksilberchloriddoppelsalz*, $HgCl_2 . C_9H_{13}(CH_3)N_2O . {}^1/_2 H_2O$, in sternförmig gruppirten Nadeln. In fixen Alkalien löst sich die Base schwer; durch Phosphorpentachlorid wird sie in complicirter Weise angegriffen. — Die *Aethyloxybase* $C_9H_{13}(C_2H_5)N_2O$ schmilzt bei 43° und siedet bei 267 bis 268°; sie ist isomer mit dem früher beschriebenen Oxäthylkyanconiin. Ihr *Platinchlorid*doppelsalz, $[C_9H_{13}(C_2H_5)N_2O . HCl]_2PtCl_4$, krystallisirt in orangegelben Tafeln, das *Quecksilberchloridsalz* $(+{}^1/_2 H_2O)$ in feinen Nadeln; gegen Salzsäure ist sie beständig. — Die *Base* $(C_9H_{13}N_2O)_2C_2H_4$ (bei 170° aus der Oxybase und Aethylenbromid) besteht aus sternförmig gruppirten Nadeln, die bei 153,5° schmelzen und sich bei 24° in 10200 Thln. Wasser lösen. Das *Chloroplatinat*, $C_2H_4(C_9H_{13}N_2O, HCl)_2PtCl_4$, besteht aus schwerlöslichen Prismen. — Die Methyl- und Aethyloxybase geben keine Silberverbindungen; die Basen entstehen auch, zum Theil neben den isomeren Verbindungen, wenn die Jodalkyle auf alkoholisch-alkalische Lösungen der Oxybase oder auf deren Silberverbindung einwirken. Das aus *Chlorkyanconiin* und *Natriummethylat* entstehende *Methoxylkyanconiin* siedet bei circa 225° und ist der Aethylverbindung sehr ähnlich. v. Meyer giebt der Oxybase und ihren Homologen die nachstehenden Formeln : $C_9H_{12}N(NH)OH$, $C_9H_{12}N(NCH_3)OH$, $C_9H_{12}N(NC_2H_5)OH$. — Wenn *Brom* in eine Schwefelsäurelösung von *Kyanäthin* eingetragen wird, so scheidet sich ein Oel ab, aus dem durch Ammoniak Butylendicarbonsäureamid gewonnen werden kann, während Bromammonium, Propionsäure und *bromwasserstoffs. Bromkyanäthin* $C_9H_{14}BrN_3 . HBr$ in Lösung bleiben. Das

letztere krystallisirt nach dem Eindampfen in anscheinend rhombischen Prismen, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. *Bromkyanäthin*, $C_9H_{14}BrN_3$, schmilzt bei 152 bis 153°; durch Zink und Salzsäure wird es in Kyanäthin, durch salpetrige Säure in eine *Bromoxybase* $C_9H_{13}BrN_2O$ übergeführt, die aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 172° krystallisirt. In Alkalien löst sich die zuletzt genannte Base leicht; durch Kohlensäure wird sie aus diesen Lösungen wieder abgeschieden. Die *Silberverbindung* $AgC_9H_{12}BrN_2O$ ist wenig beständig. — Das *Butylendicarbonsäureamid* $C_4H_8(CONH_2)_2$ schmilzt bei 260° noch nicht; in Wasser, Alkohol und Aether ist es nur schwer löslich. Beim Erhitzen mit Mineralsäuren entsteht aus ihm eine *Isoadipinsäure*, die sehr wahrscheinlich mit der von Beckurts und Otto (1) dargestellten identisch ist. Sie löst sich in 97 Thln. Wasser von 22°, sublimirt gegen 100° und schmilzt gegen 192°; die einmal geschmolzene und wieder erstarrte Säure beginnt schon bei 152° zu schmelzen. Das saure *Ammoniumsalz*, $C_4H_8C_2O_4HNH_4$, krystallisirt in schief rhombischen Prismen; *Silber-* und *Kupfersalz* sind schwerlöslich und wasserfrei; das bei 140° getrocknete *Blei*salz besitzt die Formel $C_4H_8C_2O_4Pb . {}^1/_2 H_2O$. Wird die Säure mit Kali verschmolzen, so bilden sich Wasserstoff, Essigsäure und Propionsäure. — In saurer Lösung verhält sich die Oxybase gegen Brom ganz ähnlich wie Kyanäthin; in alkalischer Lösung tritt eine complicirtere Reaction ein. Beim Schmelzen mit Kali liefert die Oxybase Propionsäure, Essigsäure, Blausäure und Ammoniak.

A. W. Hofmann (2) empfiehlt, zur Darstellung *aromatischer Senföle* die betreffenden disubstituirten Thioharnstoffe mit einer Phosphorsäurelösung vom spec. Gewicht 1,7 bis zum Aufhören des starken Schäumens zu kochen und dann das Senföl im Dampfstrom abzudestilliren; die Ausbeuten sind sehr gute.

(1) JB. f. 1877, 698. — (2) Ber. 1882, 985; Berl. Acad. Ber. 1882, 367.

Auf Bemerkungen P. J. Meyer's (1) über die Constitution des *Phenylsenfölglycolids* (2), dem Er die Formel $N(C_6H_5)=[-CO-S-CH_2-CO-]$ giebt, sei verwiesen.

Nitrile, Cyanamid und Verwandtes.

F. Krafft und B. Stauffer (3) beschreiben einige *Amide* und *Nitrile* höherer Fettsäuren. *Lauramid* (aus dem Chlorid mit Ammoniak dargestellt), $C_{12}H_{25}NO$, schmilzt bei 125°; bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid (im luftverdünnten Raume) geht es leicht in *Lauronitril*, $C_{12}H_{23}N$, über. Letzteres ist ein leichtbewegliches, wasserhelles Oel von charakteristischem Geruch, welches in einer Kältemischung erstarrt; es siedet bei 100 mm Druck bei 198°; sein spec. Gewicht, auf Wasser von 4° bezogen, beträgt beim Schmelzp. (4°) 0,8350; bei 15° 0,8273, bei 98,9° 0,7675. — *Myristinamid*, $C_{14}H_{29}NO$, schmilzt bei 104 bis 105°; *Myristonitril*, $C_{14}H_{27}N$, schmilzt bei 19° und siedet bei 100 mm Druck bei 226,5°. Sein specifisches Gewicht ist : $d_{49} = 0,8281$, $d_{25} = 0,8241$, $d_{99} = 0,7724$. — *Palmitamid*, $C_{16}H_{33}NO$, schmilzt bei 106 bis 107°; *Palmitonitril*, $C_{16}H_{31}N$, bei 31°; dessen Siedepunkt liegt bei 251,5° (100 mm Druck) und das specifische Gewicht ist $d_{31} = 0,8224$; $d_{40} = 0,8186$; $d_{98,9} = 0,7761$. — *Stearamid*, $C_{18}H_{37}NO$, schmilzt bei 108,5° bis 109°; *Stearonitril*, $C_{18}H_{35}N$, schmilzt bei 41° und siedet bei 274,5° (100 mm Druck; Quecksilber in Dampf). — Aus Weingeist krystallisiren die höheren Nitrile gut.

Nach O. Lüdecke (4) krystallisirt *Amidotrimethyloxybutyronitril* (5) rhombisch. a : b : c = 0,8248 : 1 : 0,6570. Beobachtete Flächen : P (111); $\infty\check{P}3$ (130); $\infty\check{P}\infty$ (010). Gemessene Winkel : (111) : (1$\bar{1}$1) = 54°23,7′; (111) : ($\bar{1}$11) =

(1) Ber. 1882, 516. — (2) JB. f. 1879, 358, 360; f. 1880, 405. — (3) Ber. 1882, 1728. — (4) Zeitschr. Kryst. 6, 267. — (5) JB. f. 1878, 444.

67°18,3′. Die Krystalle sind säulenartig gestreckt nach ∞P̆3, spalten nach ∞P̆∞ und besitzen die Härte des Gypses.

Fr. Gräff (1) theilt Näheres mit über die schon früher von Ihm (2) studirte Einwirkung von Salpetersäure auf α- und *β-Naphtonitril* (3), um einen Beitrag zur Frage der Constitution des *Naphtalins* zu liefern. Als Hauptproduct bei der Nitrirung des α-Naphtonitrils resultirte das bei 205° schmelzende, schon beschriebene, *Nitril* der *Mononitronaphtoësäure* vom Schmelzpunkt 235°. Diefs bestätigt die α-Stellung der Carboxylgruppe, welche schon aus der Darstellung dieser Säure nach Ekstrand (4) gefolgert war. Bei der Oxydation liefert sie überdiefs die *Nitrophtalsäure* vom Schmelzpunkt 212 resp. 220°, in welcher nach Reverdin und Nölting (5) die zwei Carboxyl- und die Nitrogruppe die Stellungen 1, 2, 3 (NO_2 in 1 oder 3) einnehmen. Es stände also in der Nitronaphtoësäure die Nitrogruppe, nicht in demselben C_4H_4-Rest des Naphtalins wie die Carboxylgruppe und sie nähme eine den zwei gemeinsamen Kohlenstoffatomen benachbarte, also α-Stellung ein.

E. Duvillier (6) hat Seine Versuche (7) über Körper der Kreatiningruppe fortgesetzt. Aus *Cyanamid* (1 Mol. in ammoniakalischer Lösung) und *α-Methylamidobuttersäure* (1 Mol.) erhielt Er, nach Verlauf mehrerer Monate, eine reichliche Ausbeute an *α-Methylamidobutyrocyamidin (α-Butyrokreatinin)* : $C_6H_{11}N_3O$ = NH=C=N–CO–CH($NHCH_3$)–C_2H_5 oder NH=C=[–N(CH_3)–CH(C_2H_5)–CO–NH–]. Aus Alkohol krystallisirt dasselbe in Tafeln oder seideglänzenden Nadeln. Aus den ammoniakalischen Laugen, die diese Substanz liefern, scheidet sich auf Zusatz von Cyanamid eine neue Quantität von derselben ab. — *Methylamidoïsovalerocyamidin* oder *Isovalerokreatinin:* $C_7H_{13}N_3O$ = NH=C=N–CO–CH($NHCH_3$)–CH(CH_3)$_2$ oder NH=C=[–N(CH_3)–CH_2–C(CH_3)$_2$–CO–NH–] krystallisirt aus Alkohol in sehr feinen Nadeln.

(1) Ber. 1882, 1125. — (2) JB. f. 1881, 326. — (3) Vgl. Merz u. Mühlhäusser, JB. f. 1869, 481. — (4) JB. f. 1879, 726. — (5) JB. f. 1880, 460. — (6) Compt. rend. **95**, 456. — (7) JB. f. 1880, 420.

Nach W. Müller (1) reducirt *Kreatinin* alkalische Kupferoxydlösungen erst nach längerer Zeit; das Kupferoxydul bleibt in Lösung, wenn nicht die Temperatur auf 90 bis 100° gebracht worden ist. Ein Molekül Kreatinin reducirt 0,75 Mol. Kupferoxyd. Hieraus ergiebt sich, daſs in kreatininhaltigem *Harn* Zucker sich nicht mit Kupferoxyd nachweisen läſst; zuvor muſs das Kreatinin mit Zinkchlorid entfernt werden.

Urethane, Harnstoffe, Sulfo-(Thio-) Harnstoffe und Verwandtes.

H. J. H. Fenton (2) hat *Cyanamid* durch Erhitzen von *Harnstoff* mit *Natrium* dargestellt: $2CON_2H_4 + Na_2 = 2CN_2H_2 + 2NaOH + H_2$. Bei überschüssigem Natrium bildet sich natürlich Natriumcyanamid, CN_2Na_2. — Durch Phosphorsäureanhydrid, Chlorcalcium und andere wasserentziehende Mittel lieſs sich aus Harnstoff Cyanamid nicht gewinnen. — Aehnlich wie Harnstoff verhalten sich *kohlens.* und *carbamins. Ammoniak* gegen Natrium. — Nach Fenton scheint *Cyanamidsilber* aus wechselnden Gemengen von CN_2Ag_2 und CN_2AgH zu bestehen.

W. G. Mixter (3) zeigte, daſs *Kohlensäure* und *Ammoniak* sich in einem zur Rothgluth erhitzten Glasrohr zu *Harnstoff*, wahrscheinlich unter vorheriger Bildung von Ammoniumcyanat vereinigen. Leitet man das Gasgemisch über rothglühendes Kalium- oder Natriumcarbonat, so entsteht in der That Alkalicyanat; bei Anwendung von Kalk und Magnesia lieſs sich Aehnliches nicht beobachten. Cyanat scheint sich auch zu bilden, wenn aus käuflichem Ammoniakwasser entwickeltes Ammoniak über die Carbonate geleitet wird; dagegen lieferte reines Ammoniakgas keine stickstoffhaltigen Alkaliverbindungen.

W. J. Sell (4) beschrieb den Luteokobaltsalzen (5) analog zusammengesetzte *Salze* einer *chrom-* und *harnstoffhaltigen Base*.

(1) Ber. 1882, 532 (Ausz.). — (2) Chem. Soc. J. **41**, 262. — (3) Am. Chem. J. **4**, 35. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **33**, 267. — (5) JB. f. 1871, 310 f.

Als Ausgangsmaterial dient das chroms. Salz, welches in folgender Weise bereitet wird. Chromchlorid und gepulverter, wohlgetrockneter *Harnstoff* vereinigen sich beim Zusammenreiben unter Temperaturerhöhung; zieht man die Masse mit Wasser aus, so hinterbleibt ein grünes Krystallpulver, aus dessen Lösung in heifsem Wasser sich das erwähnte *Chromat*, $(CON_2H_4)_{12}Cr_2 . (Cr_2O_7)_3 . 3H_2O$, in glänzenden olivengrünen Nadeln abscheidet. In kaltem Wasser löst sich dieses Salz nur schwierig auf; in heifsem Wasser aufgelöst zersetzt es sich allmählich; die wässerige Lösung giebt mit Platinchlorid und mit Ferrocyankalium grüne krystallinische Niederschläge. Das so gewonnene *Chloroplatinat*, $(CON_2H_4)_{12}Cr_2(PtCl_6)_3 . 2H_2O$, krystallisirt aus Wasser in langen grünen, seideglänzenden Nadeln. — Das *Chlorid*, $(CON_2H_4)_{12}Cr_2Cl_6 . 6H_2O$, kann aus dem ursprünglichen grünen Körper oder aus dem Dichromat mit Hülfe von Bleichlorid gewonnen werden. In heifsem Wasser ist es leicht löslich; durch concentrirte Salzsäure, besser durch Salzsäuregas wird es aus seiner Lösung abgeschieden. Mit Platinchlorid und mit Ferrocyankalium giebt es dieselben Niederschläge wie das Dichromat. Das letztere entsteht aus ihm durch Kaliumdichromat. — Das *Sulfat*, $(CON_2H_4)_{12}Cr_2(SO_4)_3 . 10H_2O$, aus dem Chlorid durch Silbersulfat dargestellt, krystallisirt in kurzen dunkelgrünen, das *Nitrat*, $(CON_2H_4)_{12}Cr_2(NO_3)_6$, in wasserfreien, gut ausgebildeten, langen dunkelgrünen Prismen. Die *freie Base* scheidet sich aus ihrer stark alkalisch reagirenden wässerigen Lösung auf Zusatz von Alkohol als hellgrüner Niederschlag ab; erhitzt man ihre wässerige Lösung, so zersetzt sich die Base in Harnstoff und Chromoxydhydrat.

Auf eine Polemik zwischen A. R. Leeds (1) und H. Schiff (2) über *Acroleïnharnstoff* sei verwiesen. Zu bemerken ist, dafs Ersterer durch Vermischen einer alkoholischen Harnstofflösung mit nicht überschüssigem Acroleïn eine amorphe, schwer lösliche Verbindung $CO(NH)_2C_3H_4$ erhielt; bei Anwendung überschüssigen Acroleïns wird dieses Ureïd durch ölige

(1) Ber. 1882, 1159. — (2) Ber. 1882, 1393.

Substanzen in Lösung gehalten. H. Schiff theilt mit, das von Ihm früher (1) beschriebene Acrylureïd, welches direct aus Harnstoff und Acroleïn erhalten worden war, habe im Verlauf von 14 Jahren sich zum Theil kanariengelb gefärbt. Die gelbe amorphe Substanz enthält 46,8 Proc. Kohlenstoff und 7,1 Proc. Wasserstoff; die weiſse, anscheinend krystallinische, 45,15 Proc. Kohlenstoff und 6,5 Proc. Wasserstoff. Schiff betrachtet diese Substanzen als Gemenge von $CO(NH)_2C_3H_4$, $(NH_2CONH)_2C_3H_4$ und Acrylharz.

R. Andreasch (2) fand, daſs *Dimethylparabansäure*, $CO{=}[-N(CH_3){-}CO{-}N(CH_3){-}CO-]$ (*Cholestrophan*) durch Zink und Schwefelsäure zu *Dimethylglyoxalylharnstoff*, $CH(OH){=}[-N(CH_3){-}CO{-}N(CH_3){-}CO-]$, reducirt wird. Dieser Harnstoff ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schmilzt unter 100°, ist unzersetzt flüchtig und geht bei der Oxydation wieder in Cholestrophan über. In Aether ist er unlöslich; aus seiner Lösung läſst er sich nur schwierig in fester Form gewinnen. Beim Kochen seiner Lösung mit Barythydrat zerfällt er unter Wasseraufnahme in Methylamin, Kohlensäure, Oxalsäure und Glycolsäure.

Nach Berthelot (3) entstehen beim Eindampfen einer Lösung von *Kohlenoxysulfid* in wässerigem *Ammoniak Harnstoff* und *Thioharnstoff*.

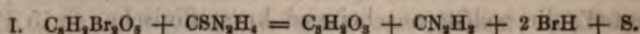
Nach M. Nencki und N. Sieber (4) bildet sich beim Erhitzen gleicher Theile *Acetessigäther* und *Thioharnstoff* auf 150° *Methylacetylencarbonsäure-Thioharnstoff*, $C_5H_6ON_2S$:

$$CH_3COCH_2CO_2C_2H_5 + CS(NH_2)_2 = CH_3C{\equiv}CCO{-}S{-}C({=}NH, {-}NH_2) + C_2H_6O + H_2O.$$

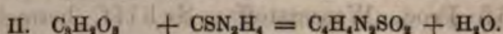
Die neue Verbindung ist in Wasser, Alkohol und Aether schwer, in Alkalien leicht löslich; aus letzteren wird sie durch Säuren in Form gezackter Blättchen abgeschieden. Sie schmilzt noch nicht bei 300°; mit Silbernitrat giebt ihre wässerige Lösung einen gelblichen amorphen Niederschlag von der Zusammen-

(1) JB. f. 1868, 691. — (2) Monatsh. f. Chem. 1882, 436; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 86, 23. — (3) Compt. rend. 94, 1069. — (4) J. pr. Chem. [2] 25, 72.

setzung $C_5H_4Ag_2N_2SO$. — *Thioharnstoff* (2 Mol.) und *Dibrombrenztraubensäure* (1 Mol.) setzen sich beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung unter Schwefelabscheidung, wie Nencki und Sieber annehmen, folgenden Gleichungen gemäfs zu *Sulfuvinursäure (Thiouvinursäure)* $C_4H_4N_2SO_2$ um :



I. $C_3H_2Br_2O_3 + CSN_2H_4 = C_3H_2O_3 + CN_2H_2 + 2\,BrH + S.$



II. $C_3H_2O_3 \quad + CSN_2H_4 = C_4H_4N_2SO_2 + H_2O.$

Aus der vom Schwefel abfiltrirten Lösung krystallisirt beim Erkalten *bromwasserstoffs. Sulfuvinursäure*, $C_4H_4N_2SO_2 . HBr$, aus welcher die Sulfuvinursäure durch Neutralisation der Bromwasserstoffsäure mit Alkali gewonnen werden kann. Die freie Säure ist ziemlich schwer löslich; aus heifsem Wasser krystallisirt sie in rhombischen Tafeln mit 2 Mol. Krystallwasser. In Alkalien löst sie sich leicht; alkalische Kupferlösung reducirt sie schon in der Kälte; gegen Entschwefelungsmittel ist sie sehr beständig. Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. Das *Calciumsalz*, $Ca(C_4H_3N_2SO_2)_2$, krystallisirt in rhombischen Blättchen, das gleichfalls wasserfreie *Magnesiumsalz* iu Schüppchen, das *Zinksalz*, $Zn(C_4H_3N_2SO_2)_2$, in mikroskopischen, concentrisch gruppirten Nadeln. Das *Nitrat*, $C_4H_4N_2SO_2 . NO_3H . H_2O$, besteht aus langen, schwer löslichen Nadeln, die bei 100° wasserfrei werden und sich roth färben. — *Dibrombernsteinsäure* und *Thioharnstoff* reagiren in wässeriger Lösung unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von *Fumarsäure* auf einander. — Der Sulfuvinursäure geben Nencki und Sieber die Constitutionsformel CH–CO–CO–S–C(–NH_2, =NH).

Nach W. Levin (1) krystallisirt *Di-p-tolylthioharnstoff*, $CS(NHC_7H_7)_2$ (2), rhombisch; a : b : c = 0,8393 : 1 : 0,6173; beobachtet $\infty P(110)$, $P(111)$, $\infty \bar{P} \infty (100)$; $(111):(1\bar{1}1) = 52^0 53'$; $(110):(1\bar{1}0) = 80^0 1'$; keine deutliche Spaltbarkeit; optische Axenebene (001). — *p-Tolylurethan*, $C_7H_7NH . CO_2C_2H_5$ (3), krystallisirt monosymmetrisch; a : b : c = 0,9345 : 1 : 0,9508;

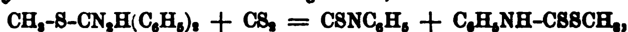
(1) Zeitschr. Kryst. **7**, 519, 520. — (2) Ditolylsulfoharnstoff, JB. f. 1869, 637. — (3) JB. f. 1870, 404.

β = 78°48′; beobachtet : $\infty P(110)$, $\infty P\infty(100)$, $\infty P\infty(010)$, $P\infty(011)$, $+{}^1/_2 P\infty(\bar{1}02)$; $(110).(1\bar{1}0)$ = 85°1′; $(110).(011)$ = 55°33,5′; $(011).(0\bar{1}1)$ = 86°05′; spaltbar nach 100; optische Axenebene (010).

Nach K. Mainzer (1) erfahren *aromatische gemischte Thioharnstoffe* beim Erhitzen mit Salzsäure zwei nebeneinander verlaufende Spaltungen, so, dafs aus jedem Harnstoff zwei Amine und zwei *Senföle* entstehen. Derart verhalten sich der α- und *β-Naphtylphenyl-*, der α- und *β Naphtyl-o-tolyl-*, der α- und *β-Naphtyl-p-tolyl-*, ferner der o- und *p-Tolylphenylthioharnstoff* (2). — *α-Naphtylsenföl* (3) schmilzt bei 58°. — *Phenyl-α-naphtylthioharnstoff* wird durch verdünnte Schwefelsäure (1 : 2) bei 130° nur wenig angegriffen; 34 procentige Salzsäure (2 Thle.) spaltet ihn bei 150 bis 160° in Phenylsenföl, α-Naphtylsenföl, Anilin, α-Naphtylamin. — *o-Tolyl-α-naphtylthioharnstoff*, $CS(NHC_{10}H_7)(NHC_7H_7)$, aus α-Naphtylsenföl und o-Toluidin oder aus o-Tolylsenföl und α-Naphtylamin dargestellt, schmilzt bei circa 165°; aus heifsem Alkohol krystallisirt er in kurzen weifsen, büschelförmig gestellten Nadeln. Bei wiederholtem Umkrystallisiren mit Alkohol scheint er sich zu zersetzen, was an dem Steigen des Schmelzpunktes merkbar wird. Bei der Spaltung mit Säure entstehen vorwiegend α-Naphtylsenföl und o-Toluidin. — *p-Tolyl-α-naphtylthioharnstoff* krystallisirt aus heifsem Weingeist in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 168°. — *Phenyl-β-naphtylthioharnstoff*, $CS(NHC_6H_5)(NHC_{10}H_7)$, besteht aus silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 155 bis 157°; bei wiederholtem Umkrystallisiren dieses Harnstoffs erhöht sich sein Schmelzpunkt. — *o-Tolyl-β-naphtylthioharnstoff* schmilzt nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 193 bis 194°. — *p-Tolyl-β-naphtylthioharnstoff*, eine weifse, blätterige Masse, schmilzt bei 163 bis 164°.

(1) Ber. 1882, 1412. — (2) Girard fand bei der Zersetzung der Tolylphenylthioharnstoffe nur je ein Senföl und Amin. Vgl. Dipseudotolylschwefelharnstoff, JB. f. 1871, 733 und f. 1873, 709. — (3) JB. f. 1858, 350.

Entgegen den Angaben von Rathke (1) fand W. Will (2), dafs der Körper $C_{15}H_{16}N_2S$ = C_2H_5–S–C≡[=NC_6H_5, –NHC_6H_5], welchen Er *Phenylimidophenylthiocarbaminsäureäthyläther* nennt, sich beim Erhitzen in Mercaptan und *Carbodiphenylimid* zersetzt. Durch verdünnte Schwefelsäure wird bei 160 bis 180° die zuerst genannte, und ähnlich die entsprechende Methylverbindung unter Wasseraufnahme in Anilin und den Aethyläther der *Anilido-a-thioameisensäure* (3), C_6H_5NH–CO–SH, zerlegt. Der *Methyläther*, C_6H_5NH–CO–S.CH_3, schmilzt bei 83 bis 84° und löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, aber nicht in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Von concentrirten Säuren wird er ohne Zersetzung gelöst; mit Kalihydrat erwärmt giebt er Anilin, Mercaptan und Kohlensäure, mit alkoholischem Ammoniak Mercaptan und Monophenylharnstoff, mit Anilin Diphenylharnstoff. Der entsprechende Aethyläther, $C_9H_{11}NSO$ — von Will nach Bernthsen's unbequemer Nomenclatur (4) *Phenylcarbaminthiosäure-Aethyläther* genannt — schmilzt bei 73°. Mit Thalliumoxydullösungen geben diese Aether gelbrothe, mit Silbernitrat weifse, mit Bleinitrat weifse, durch Alkali gelb werdende Niederschläge. Die Silberverbindung des Methyläthers schwärzt sich beim Kochen. Der Aethyläther bildet sich auch bei Einwirkung von *a-Thiochlorameisensäureäther* $ClCOSC_2H_5$ auf *Anilin*. — Erhitzt man *Phenylimidophenylamidothiocarbaminsäure-Methyläther*, CH_3–S–C≡[=NC_6H_5, –NHC_6H_5] (deutlicher ist die Bezeichnung : *Phenylimidophenylamidomethyl-thiomethyl K.)*, mit Schwefelkohlenstoff auf 160°, so entstehen Phenylsenföl und *Anilidodithioameisensäure-Methyläther (Phenyldithiocarbaminsäuremethyläther)* :



$$CH_3\text{-}S\text{-}CN_2H(C_6H_5)_2 + CS_2 = CSNC_6H_5 + C_6H_5NH\text{-}CSSCH_3,$$

welch letzterer aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkte 87 bis 88° krystallisirt; seine Lösung giebt mit Thalliumoxydul einen weifsen, beim Kochen sich schwärzenden Niederschlag. — Durch Vereinigung von Aethylenbromid

(1) JB. f. 1881, 341. — (2) Ber. 1882, 338; vgl. JB. f. 1881, 339 f. — (3) JB. f. 1881, 323. — (4) JB. f. 1881, 311.

(1 Mol.) mit Thiocarbanilid (1 Mol.) unter Abspaltung eines Moleküls Bromwasserstoff entsteht *bromwasserstoffs. Phenylimidophenylthiocarbaminäthylen.* Die freie *Base*, $C_{15}H_{14}N_2S$, krystallisirt aus heifsem Alkohol, schmilzt bei 136° und siedet unter geringer Zersetzung oberhalb 300°; ihre Salze krystallisiren gut; das Nitrat ist sehr schwer löslich. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt die Base in Anilin und den *Phenylcarbaminthiosäure-Aethylenäther* (1) $CO=[-N(C_6H_5)-C_2H_4-S-]$, welcher in Nadeln vom Schmelzpunkt 79° krystallisirt, sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol löst und der von alkoholischem Kali und von Ammoniak nicht angegriffen wird. Er ist unzersetzt destillirbar; seine Lösung giebt mit Thalliumoxydulsalz keinen Niederschlag. — Durch Schwefelkohlenstoff wird die Aethylenbase in Phenylsenföl und eine Verbindung $S=C=[-N(C_6H_5)-CH_2-CH_2-S-]$ zerlegt, die Will fälschlich als *Phenyldithiocarbaminsäure-Aethylenäther* bezeichnet. Dieselbe besteht aus spiefsigen Krystallen vom Schmelzpunkt 134°; sie ist unlöslich in kaltem Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, wenig löslich in heifsem Wasser und Alkohol und kann unter geringer Zersetzung destillirt werden. Durch heifse alkalische Bleilösung wird diese Substanz nur sehr schwer angegriffen; Reductionsmittel wirken leichter auf dieselbe ein. Verdünnte Salpetersäure führt diese ätherartige Verbindung in den oben beschriebenen sogenannten Phenylcarbaminthiosäureäthylenäther über; concentrirte Säure wirkt zugleich nitrirend; ein *Mononitroproduct* schmolz bei 170 bis 171°. Glatter wie verdünnte Salpetersäure wirkt Chromsäuremischung. Mit *Jodmethyl* vereinigt sich die in Rede stehende Substanz zu einer gut krystallisirenden, bei 149° schmelzenden Verbindung $C_9H_9NS_2 . CH_3J$, welche durch Silberoxyd und durch Kaliumhydroxyd in Mercaptan und sogenanntes phenylcarbaminthios. Aethylen gespalten wird. Wird sie mit Anilin zusammengebracht, so entstehen ganz glatt Mercaptan, jodwasserstoffs. Anilin und Phenylimidophenylthiocarb-

(1) Dieser Name kommt eigentlich der Verbindung $C_2H_4=[-S-CO-NHC_6H_5]_2$ zu *(K.)*

aminäthylen; ähnlich wie Anilin wirken andere organische Amine. — *Phenyldithiourethan* (1) *(Anilidoperthioameisensäureäther)*, $C_6H_5HNCS_2C_2H_5$, krystallisirt aus Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt 60°; es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren; von concentrirten Säuren wird es, ohne Veränderung zu erleiden, aufgenommen; in Alkalien ist es löslich; beim Erwärmen mit denselben zersetzt es sich unter Bildung von Mercaptan, welches, neben Monophenylthioharnstoff resp. Thiocarbanilid, auch bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak resp. Anilin auf das Urethan entsteht. Für sich erhitzt liefert es Mercaptan und Phenylsenföl. — *Phenyldithiocarbaminamyl* (aus Phenylmercaptan und Amylsenföl mittelst Erhitzen auf 160° dargestellt) schmilzt bei 71°. — Silber- oder Quecksilberverbindungen des Phenyldithiurethans liefsen sich eben so wenig wie Aether desselben darstellen. — *Aethylmercaptan* und *Carbodiphenylimid*, $C(NC_6H_5)_2$, vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur zu *Phenylimidophenylcarbaminthioäthyl;* als Nebenproduct bildet sich ein bei 142° schmelzender, in Alkohol schwer löslicher Körper.

W. Will und O. Bielschowski (2) untersuchten die Einwirkung von *Jodalkylen* auf *Ditolylthioharnstoffe*. Die Basen, deren Salze hierbei entstehen, verhalten sich ganz analog den entsprechenden *Phenyl*verbindungen. Die Methyl- und Aethylbasen spalten beim Erhitzen sehr leicht Mercaptan ab; die Aethylenbasen sind unzersetzt flüchtig. Durch Behandeln der Basen mit Schwefelsäure resp. Schwefelkohlenstoff werden Tolylcarbaminthio- (Toluido-α-thioameisensäureäther) resp. Tolylcarbamindithioäther (Toluidodithioameisensäureäther) erhalten, unter denen die Methyl- und Aethyläther leicht in Mercaptan- und Tolylsenföl gespalten werden, während die Aethylenäther unzersetzt flüchtig sind. — *p-Tolylimidotolylcarbaminthiomethyl*, $CH_3-S-C\equiv[=NC_7H_7,-NHC_7H_7]$, krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 128°. Das *salzs. Salz*, $C_{16}H_{18}N_2S.\ HCl$,

(1) Ber. 1882, 1303. — (2) Ber. 1882, 1309.

schmilzt bei 173°, das *Sulfat*, $C_{16}H_{18}N_2S . H_2SO_4$ bei 155 bis 156°. Beim Erhitzen spaltet sich die Base in Carboditolylimid und Mercaptan; auch im übrigen verhält sie sich wie die entsprechende Phenylverbindung. — *p-Tolyldithiocarbaminmethyl*, $NH(C_7H_7)CS_2CH_3$, durch Erhitzen der vorigen Verbindung mit Schwefelkohlenstoff erhalten, krystallisirt in Prismen vom Schmelzpunkt 84°. Es liefert ein leicht zersetzliches Silbersalz. — *p-Tolylcarbaminthiomethyl*, CH_3–S–CO–$NH(C_7H_7)$, schmilzt bei 107°; aus Alkohol krystallisirt es in farblosen Nadeln. — *p-Tolylimidotolylcarbaminthioäthyl*, C_2H_5S–C≡(=NC_7H_7, –NHC_7H_7), besteht aus farblosen, bei 87° schmelzenden Nadeln. Das *salzs. Salz*, $C_{17}H_{20}N_2S$. HCl, schmilzt bei 180° und ist, ebenso wie das Sulfat, in Wasser schwer löslich. Die Base bildet sich auch aus Carboditolylimid und Aethylmercaptan. — *p-Tolyldithiurethan*, $NH(C_7H_7)CSSC_2H_5$, schmilzt bei 74°, *p-Tolylthiurethan*, $NH(C_7H_7)COSC_2H_5$, bei 79°; letzteres, auch aus p-Toluidin- und α-Thiochlorameisenäther gewonnen, giebt mit Jodmethyl und Alkali keinen Methyläther [Unterschied vom p-Toluido-β-thioameisenäther (1)]. — *p-Tolylimidotolylcarbaminthiäthylen*, C_7H_7N=C=[–N(C_7H_7)–CH_2–CH_2–S–], krystallisirt in Blättchen, welche bei 112° schmelzen. Das *salzs. Salz* schmilzt bei 219°, das *Sulfat*, $C_{17}H_{18}N_2S$, H_2SO_4, bei 194°. — *p-Tolyldithiocarbaminäthylen*, S=C=[–N(C_7H_7)–C_2H_4–S–], besteht aus schwach gelb gefärbten Krystallen vom Schmelzpunkt 126°. Mit Jodmethyl verbindet es sich zu einer bei 107° schmelzenden Verbindung, aus welcher man durch Anilin *Phenylimido-p-tolylcarbaminäthylen*, C_6H_5N=C=[–N(C_7H_7)–C_2H_4–S–] (Schmelzpunkt 128°), mit o-Toluidin eine bei 82° schmelzende o-Tolylimidoverbindung erhält. — *p-Tolylcarbaminthiäthylen*, OC=[–N(C_7H_7)–C_2H_4–S–], krystallisirt in feinen, bei 88° schmelzenden Nadeln. — *o-Tolylimidotolylcarbaminthiomethyl*, $C_{16}H_{18}N_2S$, schmilzt bei 60°; *o-Tolylimidotolylcarbaminthioäthyl*, $C_{17}H_{20}N_2S$, bei 51°. — *o-Tolylcarbaminthiomethyl*, CO[–NHC_7H_7, –SCH_3], schmilzt bei 70°, die entsprechende Aethylverbindung bei 66°; *o-Tolyldithiurethan* schmilzt bei 72°; *o-Tolylimidotolylcarbaminthioäthylen*,

(1) p-Tolylthiourethan JB. f. 1881, 333.

$C_{17}H_{18}N_2S$, bei 91°; *o-Tolyldithiocarbaminäthylen*, $C_{10}H_{11}NS_2$, bei 129°; das letztere liefert mit Jodmethyl eine bei 151° schmelzende Verbindung.

Nach A. Bernthsen und G. Friese (1) schmilzt *Jodäthylthiocarbanilid (Phenylimidophenylcarbaminthiäthyl*, besser *Phenylimidophenylamidomethylthioäthyl)* (2) bei 157°,5. Durch mehrstündiges Erhitzen der entsprechenden Base mit Jodäthyl bildet sich jodwasserstoffs. *Phenylimidoäthylphenylcarbaminthiäthyl*, $C_2H_5-S-C\equiv[=NC_6H_5, -N(C_6H_5, C_2H_5)]$. Die freie Base, deren Salze durch Wasser zum Theil dissociirt werden, ist ein farbloses Oel; das *Chloroplatinat* schmilzt gegen 110°. Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 130 bis 150° bildet sich aus ihr, neben Phenylsenföl, *Aethylphenyldithiurethan (Aethylphenylamidodithioameisensäureäther)*, $(C_6H_5)(C_2H_5)NCS_2C_2H_5$, eine aus Alkohol in asymmetrischen Prismen krystallisirende Verbindung, welche bei 68,5° schmilzt und bei circa 305 bis 315° fast unzersetzt siedet. Quecksilberoxyd, Jod, Silberammoniak, Bleialkali sind auf diese Verbindung fast ohne Wirkung; ebenso heiſse concentrirte Salzsäure und kalte concentrirte Schwefelsäure. Concentrirte Salpetersäure liefert ein krystallisirendes Nitroproduct; kochendes Anilin, alkoholisches Ammoniak und Kali sind ohne Wirkung. Brom erzeugt in der alkoholischen Lösung eine in Nadeln krystallisirende Verbindung, concentrirte Salzsäure bewirkt bei 250° Spaltung in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Aethylmercaptan und Aethylanilin. Jodäthyl ist bei 190° noch ohne Wirkung; Jodmethyl erzeugt bei 130° ein in feinen Nadeln krystallisirendes Additionsproduct (2). *Phenylimidobenzylphenylcarbaminthiäthyl* (besser *Phenylimidobenzylphenylimidomethylthioäthyl*), $C_2H_5S-C[NC_6H_5, N(C_7H_7, C_6H_5)]$, entsteht aus Benzylchlorid und der zuerst erwähnten Base. — *Phenyldithiourethan* bildet sich aus der Eingangs erwähnten Base beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff (vergl. diesen Bericht, Seite 388).

A. Bernthsen und G. Friese (3) erhielten *Tetraphenyl-*

(1) Ber. 1882, 563. — (2) JB. f. 1881, 341. — (3) Ber. 1882, 1530, 1652.

thioharnstoff, $CS[N(C_6H_5)_2]_2$, durch mehrtägiges Erhitzen von *Tetraphenylguanidin*, $C(NH)[N(C_6H_5)_2]_2$, mit Schwefelkohlenstoff auf 260 bis 270°. Durch Umkrystallisiren aus Benzol und aus Alkohol, in welchem er schwer löslich ist, wird der neue Harnstoff in langen, büschelförmig gruppirten Nadeln von schwach gelblicher Farbe gewonnen. Er schmilzt bei 194,5 bis 195,5°; gegen Kalihydrat, selbst gegen schmelzendes, ist er sehr beständig; in kalter concentrirter Schwefelsäure löst er sich ohne verändert zu werden; rauchende Salpetersäure bewirkt Bildung gelbgefärbter Nitroproducte. Durch alkalische Bleilösung wird er erst nach Zusatz von Natriumamalgam entschwefelt. Quecksilberoxyd und Jod greifen den Tetraphenylthioharnstoff gleichfalls nicht an. Brom erzeugt krystallisirende Substitutionsproducte; kochendes Anilin bewirkt keine Schwefelwasserstoffentwicklung; bei Zusatz von Quecksilberoxyd wird dieses schnell zu metallischem Quecksilber reducirt. Für sich erhitzt zersetzt sich der Thioharnstoff zum Theil (Diphenylamin, Phenylsulfid). Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht aus ihm Diphenylamin. — *Aethylphenyldithiurethan-Jodmethyl-* resp. *Jodäthyl* verlieren schon beim Behandeln mit Wasser Schwefel und Jodwasserstoff und es bilden sich jodfreie Substanzen, die bei 46 bis 47° resp. 67,5 bis 68,7° schmelzen (vergl. das vorige Referat).

Nach E. Lellmann (1) gehen die *rhodanwasserstoffs. Phenyldiamine* sehr leicht in *Phenylenthioharnstoffe* über. Zur Darstellung der o-Verbindung versetzt man eine Lösung von *o-Phenylendiaminchlorhydrat* (1 Mol.) mit etwas mehr als 2 Mol. Rhodanammonium, dampft dann zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand eine Stunde auf 120 bis 130°. Beim Digeriren der Masse mit kaltem Wasser bleibt *o-Phenylenthioharnstoff* in Form schwach grau gefärbter Blättchen zurück; nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol (unter Zusatz von Thierkohle) ist er farblos, bräunt sich bei circa 260° und schmilzt unter Zersetzung

(1) Ber. 1882, 2146.

gegen 280°. *m-Phenylenthioharnstoff* kann in ähnlicher Weise gewonnen werden.

Beim Erhitzen von *Harnstoff* und *Phtalsäureanhydrid* über 130° bilden sich, nach A. Piutti (1), Kohlensäure, Ammoniak und *Phtalimid*; läſst man die Temperatur 130° nicht übersteigen und arbeitet man mit molekularen Mengen, so bilden sich Phtalimid, saures phtals. Ammonium (welche dem Reactionsproduct durch kaltes Wasser entzogen werden) und *Phtalursäure*, $C_6H_4[\text{-}CONHCONH_2, \text{-}COOH]$. Durch Aether wird letztere von Phtalimid, Phtalsäure und Phtalsäureanhydrid befreit und dann aus heiſsem Wasser umkrystallisirt. Sie bildet silberglänzende, in kaltem Wasser und in Aether fast unlösliche, in Alkohol lösliche Schuppen, von denen ein Theil bei 99° durch 28,9 Theile Wasser aufgenommen wird. Bei 150° beginnt die Säure sich in Kohlensäure, Ammoniak und Phtalimid zu zersetzen. Salpetersäure zersetzt diese Verbindung beim Erwärmen. — *Baryumphtalurat*, $(C_9H_7O_4N_2)_2Ba$, krystallisirt in Nadelaggregaten, *Natriumphtalurat* $(+2H_2O)$ in Nadeln, ebenso das wasserfreie *Silberphtalurat*. — Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid geht die Phtalursäure in *Phtalureïd*, $C_6H_4(\text{-}CONH\text{-})_2CO$, über, welches in Wasser und in Aether sehr wenig löslich ist, aus heiſsem Alkohol in langen glänzenden Nadeln krystallisirt und sich bei 185 bis 190° in Cyanursäure und Phtalimid zersetzt. Bei längerem Erhitzen mit Wasser bildet sich aus dem Ureïd Phtalimid resp. Monoammoniumphtalat. Die *Silberverbindung*, $C_6H_4[\text{-}CO\text{-}NH\text{-}, \text{-}CO\text{-}NAg\text{-}]CO$, krystallisirt in feinen langen Nadeln. — *Thiophtalursäure*, $C_6H_4[\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CS\text{-}NH_2, \text{-}CO_2H]$, in ähnlicher Weise wie die Phtalursäure dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, aus Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen. Sie schmilzt bei 171 bis 172° und zersetzt sich dabei in Ammoniak, Kohlenoxysulfid und Phtalimid. Ihr *Baryumsalz*, $Ba(C_9H_7O_3SN_2)_2, 7H_2O$, krystallisirt in Nadeln, die

(1) Gazz. chim. ital. **12**, 169; Ann. Chem. **214**, 17; vgl. Pike, JB. f. 1873, 761; ferner Biedermann, JB. f. 1878, 347.

über Schwefelsäure leicht verwittern. Wird ihre alkoholische Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd erhitzt, so entstehen Schwefelquecksilber, Harnstoff und *Aethylphtalsäure*, $C_8H_4C_2O_4H(C_2H_5)$, deren *Silbersalz*, $C_8H_4O_4(C_2H_5)Ag$, ziemlich lösliche, sternförmig gruppirte Nadeln bildet. Durch absoluten Alkohol wird Thiophtalursäure bei 130° in Thioharnstoff und Aethylphtalsäure gespalten, Kupfer wirkt auf eine alkoholische Thiophtalursäurelösung erst bei Temperaturen von über 130° und dann in complicirterer Weise ein.

A. Haller (1) erhielt die von Ihm früher (2) als *Cyansäureborneoläther* beschriebene Verbindung $C_{11}H_{19}NO_2$ (3) auch durch Einwirkung gasförmigen *Chlorcyans* auf *Natriumborneol*; sie ist nach Seinen neueren Versuchen als *Campholurethan*, $C_{10}H_{17}$–O–$CONH_2$, zu betrachten. Mit Benzaldehyd vereinigt sie sich (in ätherischer Lösung und unter dem Einflusse von Salzsäure) zu *Benzylidencampholurethan*, $C_6H_5CH(NHCO_2C_{10}H_{17})_2$, einer bei 185 bis 187° schmelzenden Verbindung, die aus heifsem Alkohol in kleinen glänzenden Nadeln krystallisirt und durch kochendes Wasser zersetzt wird. Auch mit gewöhnlichem Aldehyd reagirt Campholurethan; mit Essigsäureanhydrid bis 140° erhitzt zerfällt es in Kohlensäure, Acetamid und Essigsäureborneoläther : $NH_2COOC_{10}H_{17} + (C_2H_3O)_2O = CH_3CONH_2 + C_2H_3O_2–C_{10}H_{17} + CO_2$. *Mentholurethan*, $C_{11}H_{21}NO_2$, von G. Arth (4) dargestellt, sublimirt sehr leicht, schmilzt bei 165° und zersetzt sich bei 200° unter Bildung von Cyansäure; mit alkoholischen Kali liefert es Kaliumcyanat. In den Mutterlaugen von Mentholurethan findet sich noch *Kohlensäurementholäther*, $C_{21}H_{38}O_3$, welcher bei 105° schmilzt.

E. Bamberger (5) hat jetzt gefunden, dafs sämmtliche der von Ihm früher (6) für Additionsproducte von Säureamiden an Phenylsenföl gehaltenen Substanzen aus *Phenylxantogenamid*, $C_9H_{11}NSO$,

(1) Compt. rend. **94**, 869. — (2) JB. f. 1881, 328. — (3) JB. f. 1881, 328 ist die Formel unrichtig gedruckt. — (4) Compt. rend. **94**, 872. Analog dem Cyansäureborneoläther (Campholurethan) JB. f. 1881, 328 darzustellen. — (5) Ber. 1882, 2164. — (6) JB. f. 1881, 323.

bestehen, welches sich nach Seinen Versuchen schon bei 70 bis 80° aus Phenylsenföl und Alkohol bildet. Der Schmelzpunkt des Amids liegt nach Ihm bei 68 bis 69°. Auch die bei Einwirkung von Guanidincarbonat auf alkoholisches Phenylsenföl neben Guanylphenylthioharnstoff entstehende Säure, welche in glasglänzenden Prismen krystallisirt und für die Bamberger den Schmelzpunkt 34° angegeben hatte (1), ist weiter nichts als Phenylxanthogenamid.

M. Conrad und M. Guthzeit (2) fanden, dafs die auch von Grimaux (3) erwähnte hellgelbe Substanz, welche sich neben Barbitursäure aus *Phosphoroxychlorid*, Harnstoff und *Malonsäure* bildet, *Acetbarbitursäure*, $C_3H_3NO_2$, sei. Mit Brom liefert dieselbe sehr leicht *Dibrombarbitursäure*. — *Aethylbarbitursäure*, C_2H_5-CH=[-CO-NH-CO-NH-CO-], entsteht beim Mengen gleicher Gewichtstheile von Harnstoff, Aethylmalonsäure und Phosphoroxychlorid; sie krystallisirt aus heifsem Wasser und Weingeist in glasglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 190°. Die aus ihr leicht zu erhaltende *Monobromäthylbarbitursäure*, $C_6H_7BrN_2O_3$, ist weifs, krystallinisch und in Aether leicht löslich. — *Benzylbarbitursäure*, C_7H_7-CH=$C_3O_3N_2H_2$, bildet prismatische, bei 266° schmelzende Krystalle. — *Barbiturs. Silber*, $CHAg(C_3O_3NH_2)$, ist ein flockiger, allmählich sich bildender Niederschlag; auch die Acetbarbitursäure giebt ein, allerdings sehr unbeständiges Silbersalz. — *Dimethylbarbitursäure*, $(CH_3)_2C(C_3O_3N_2H_2)$, aus dem barbiturs. Silber $CAg_2(C_3O_3N_2H_2)$ mit Jodmethyl-Methylalkohol gewonnen, liefert ein rosenrothes, geleeartiges *Silbersalz*, $(CH_3)_2 C(C_3O_3N_2Ag_2)$. — *Diäthylbarbitursäure*, $(C_2H_5)_2C(C_3O_3N_2H_2)$, schmilzt bei 182°. — *Violurs. Silber* erhält man am besten durch Versetzen einer heifsen wässerigen Barbitursäurelösung mit der erforderlichen Menge Kaliumnitrit und mit Silbernitrat. Mit alkoholischem Benzylchlorür gekocht geht es in *Benzylviolursäure* über, die bei 226° zu einer rothen Flüssigkeit schmilzt, in silberglänzenden Schuppen krystallisirt und beim Kochen mit Kalilauge unter Bildung von *Benzylnitrosomalonsäure*, C_7H_7

(1) JB. f. 1881, 339. — (2) Ber. 1882, 2844. — (3) JB. f. 1879, 352.

$-C(NO)(CO_2H)_2$, zerfällt. — Der *Dibarbitursäure* kommt nach Conrad und Guthzeit die Formel [CO–NH–CO–NH–CO–]=C=C=[–NH–CO–CH_2–CO–NH–], der *Malobiursäure* die folgende zu: [–CO–NH–CO–NH–CO–]=CH–$CONH_2$ (1).

Harnsäure und Abkömmlinge.

J. Horbaczewski (2) glaubt auf folgende Weise *Harnsäure* synthetisch erhalten zu haben. *Glycocoll* und *Harnstoff* (10 Thle.) wurden rasch auf 200 bis 230° und so lange erhitzt, bis die Schmelze trübe und dickflüssig geworden war. Die erkaltete Schmelze wurde in verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung mit Chlorammonium übersättigt und mit ammoniakalischer Silberlösung und Magnesiamixtur versetzt. Der Niederschlag wurde mit Schwefelkalium zerlegt, aus der Lösung die rohe Harnsäure abgeschieden und diese in angegebener Weise noch zweimal behandelt, um schliefslich mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether gewaschen zu werden. Das so gewonnene Krystallpulver zeigte Eigenschaften und — bis auf den fast doppelt zu hoch gefundenen Wasserstoff — Zusammensetzung der Harnsäure.

Nach W. Müller (3) reducirt *Harnsäure* in Lösung bis zu 0,1 Proc. Kupfersulfat zu Kupferoxydul, wenn auf 1 Mol. Harnsäure 2 Mol. Kupfersulfat und ca. 40 Mol. Kalihydrat kommen. Ist weniger Kupfersulfat vorhanden, so entsteht ein weifser Niederschlag von harnsaurem Kupferoxydul oder das Kupferoxydul bleibt in Lösung. Die Reduction vollzieht sich nur in der Siedehitze.

Anschliefsend an eine frühere Publication über die Synthese des Thiohydantoïns (4) theilt R. Andreasch (5) jetzt die

(1) JB. f. 1872, 706. — (2) Ber. 1882, 2678. — (3) Ber. 1882, 582 (Ausz.). — (4) JB. f. 1880, 430. — (5) Ber. 1882, 324; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 84, 1082.

Synthesen von *Phenyl-* und von *Allylthiohydantoïn* mit. *Phenylthiohydantoïn,* $C_9H_8N_2SO$ (1), entsteht, wenn *Thioglycolsäure* und Phenylcyanamid in alkoholischer Lösung einige Zeit aufeinander einwirken; *Allylthiohydantoïn,* $C_3H_5N=C=[-S-CH_2-CO-NH-]$, kann entweder aus *Allylcyanamid* und *Thioglycolsäure,* oder aus *Allylthioharnstoff* und *Chloressigsäure* gewonnen werden; letzteren Falls bildet sich das chlorwasserstoffsaure Salz $C_6H_9ClN_2SO$, welches in zarten Nadeln oder zu Drusen vereinigten Prismen krystallisirt und beim Kochen seiner Lösung in Salmiak und wahrscheinlich *Allylsenfölessigsäure,* $CH_2=[-CO-N(C_3H_5)-CO-S-]$, zerfällt. Allylthiohydantoïn besteht aus weifsen mikroskopischen, in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslichen Nadeln. — Eine Lösung von *Allylcyanamid* wurde durch Entschwefeln von wässerigem Thiosinnamin mit Quecksilberoxyd dargestellt. — *Thiomilchsäure* und *Cyanamid* reagiren in complicirterer Weise aufeinander.

R. Andreasch (2) erhielt unsymmetrisches *Dimethylalloxantin,* $C_{10}H_{10}N_4O_8 . H_2O$, als Er Lösungen von *Dimethyldialursäure* und *Alloxan* miteinander mischte. Das neue Alloxantin krystallisirt aus heifsem Wasser in mikroskopischen, vierseitigen, sehr zugespitzten Pyramiden; in Aether und Alkohol ist es ganz unlöslich; beim Erhitzen im Röhrchen zersetzt es sich unter Bildung eines violetten Anflugs. Andreasch giebt ihm die nachstehende Formel : $[-CO-N(CH_3)-CO-N(CH_3)-CO-]=C(OH)-C(OH)=[-CO-NH-CO-NH-CO-]$. — *Dialursäure* und *Dimethylalloxan* gaben nur *Dialursäure.* — *Dialursäure* und *Monomethylalloxan* vereinigen sich zu *Monomethylalloxantin :* $C_4H_4N_2O_4 + C_5H_6N_2O_5 = C_9H_8N_4O_8 + H_2O$. Letzteres krystallisirt $+ 3 H_2O$ in mikroskopischen Täfelchen von rhomboïdalem Umrisse, die sich bezüglich der Löslichkeit wie gewöhnliches Alloxantin verhalten.

(1) JB. f. 1877, 359. — (2) Monatsh. f. Chem. 1882, 428; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 86, 15; vgl. diesen Bericht unter Caffeïn und Theobromin.

Derselbe (1) stellte *Cyamidoamalinsäure*, $C_{13}H_{14}N_6O_7$, durch Erhitzen einer Lösung von *Cyanamid* (1 Thl.) und *Amalinsäure* (2) (*Tetramethylalloxantin*, 2 Thle.), in Wasser (50 Thle.) dar : $C_{12}H_{14}N_4O_8 + CN_2H_2 = H_2O + C_{13}H_{14}N_6O_7$. Sie ist in Aether und Alkohol nicht, in Wasser schwer löslich; aus heißem Wasser krystallisirt sie in glänzenden Nadeln oder Prismen. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Auftreten purpurrother Dämpfe und eines gleichgefärbten Sublimates. In Alkalien löst sich die Säure, ebenso in Säuren; die alkalischen Lösungen reduciren Silberoxyd; beim Kochen entwickelt sich aus ihnen Methylamin; gleichzeitig entsteht Oxalsäure. — Die Angaben Mulder's (1) über *Isoharnsäure* fand Andreasch bestätigt.

Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

Die Abhandlung von Beilstein und Kurbatow (2) über das *Rohpetroleum* von Tzarsky ist auch in einer anderen Zeitschrift (3) erschienen.

Goldstein (4) bespricht die Siedetemperaturen *gesättigter Kohlenwasserstoffe nicht normaler Structur*. Zwischen diesen und den Siedepunkten der normalen Kohlenwasserstoffe (5) ist eine constante Differenz von 8,5 bis 8,6°. Zur Berechnung der Siedepunktsdifferenz zweier benachbarter Kohlenwasserstoffe gleicher Structur ist dieselbe Formel anwendbar für die nicht normalen, wie für die normalen Kohlenwasserstoffe, nämlich die Formel :

$$19 + \frac{380}{n(n+1)}.$$

(1) Monatsh. f. Chem. 1882, 433; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **86**, 20; vgl. JB. f. 1873, 753; f. 1874, 784, 844 (Mulder, Isoharnsäure). — (2) JB. f. 1881, 906. — (3) Daselbst, 1316. — (4) Bull. soc. chim. [2] **37**, 341 (Corresp.). — (5) Chem. Centr. 1882, 755 (Ausz.). — (6) JB. f. 1879, 56.

Untersucht wurden übrigens in dieser Hinsicht nur die *Kohlenwasserstoffe der Reihe* $(CH_3)_2CH-R$. Eine Ausnahme in dieser Reihe macht das Glied $(CH_3)_2CH-CH_3$, da es seiner Structur nach eben so gut eine Isopropyl- wie eine Trimethylverbindung ist. Alle anderen Kohlenwasserstoffe mit einer Isopropylgruppe folgen dagegen denselben Regeln, welche für die normalen Kohlenwasserstoffe in der früheren Abhandlung von Goldstein aufgestellt wurden.

Berthelot hatte früher (1) gezeigt, dafs Wasserstoff sich mit Kohlenwasserstoffen, im besonderen mit Aethylen, bei Dunkelrothgluth verbindet; aber die Reaction war beschränkt (51 Proc. des Aethylens) gewesen, weil die Kohlenwasserstoffe selbst, bei der hohen Temperatur (550°), dissociirten. Bei niedrigerer Temperatur und einer Zeitdauer von drei Stunden hat Berthelot (2) jetzt bis 70 Proc. des *Aethylens* mit *Wasserstoff* vereinigen können. Nebenproducte fehlten fast gänzlich.

Die Abhandlung von Kutscheroff (3) über die Hydratation der *Acetylenkohlenwasserstoffe* mit Hülfe von Wasser und Bromquecksilber und die von Almedingen (4) über das Verhalten des *Crotonylens* gegen Schwefelsäure sind auch in ein anderes Journal (5) übergegangen.

J. Thomsen (6) hat nochmals (7) die *Verbrennungswärmen* des *Acetylens* und *Dipropargyls* in möglichst reinem Zustande bestimmt.

L. Maquenne (8) beobachtete bei der Einwirkung von *Ozon* auf *Leuchtgas* ähnliche Erscheinungen, wie Houzeau und Renard (9) mit Ozon und Aethylen; es trat eine starke Reaction ein. Die entweichenden sauren Dämpfe enthielten *Ameisensäure*. Bei fünfstündiger Einwirkung und einer verhältnifsmäfsig schwachen elektrischen Spannung resultirten 1,1 g ameisens. Blei. Das Leuchtgas war vor dem Versuche mit

(1) JB. f. 1866, 518. — (2) Compt. rend. **94**, 916. — (3) JB. f. 1881, 346. — (4) JB. f. 1881, 359. — (5) Bull. soc. chim. [2] **37**, 498. — (6) Ber. 1882, 328. — (7) Vgl. JB. f. 1880, 124, 128 f. — (8) Bull. soc. chim. [2] **37**, 298 (Corresp.). — (9) JB. f. 1878, 319, 352.

Schwefelsäure und Kalilauge gewaschen worden. Neben Ameisensäure wurde *Formaldehyd* gebildet, ferner eine geringe Menge eines Körpers, welcher wie Zucker Fehling'sche Lösung reducirt und mit Alkali gekocht Caramelgeruch giebt — wahrscheinlich *Methylenitan* (1), $C_7H_{14}O_6$, entstanden durch Einwirkung des Alkali's, in welches obige sauren Dämpfe eingeleitet worden waren, auf Methylaldehyd oder sein Polymeres, das Trioxymethylen, $C_3H_6O_3$. Weiter entstand eine Flüssigkeit, die schwerer als Wasser und darin unlöslich war, in geringer Menge. Sie zersetzt sich von selbst. Sie steht vielleicht in naher Beziehung zum *Ozobenzol* (2) von Houzeau, vielleicht ist sie eine Stickstoffverbindung, da das Ozon nach Hautefeuille und Chappuis (vgl. JB. f. 1878, 20) stets etwas Uebersalpetersäure enthält, welche nach Maquenne mit Kohlenwasserstoffen leicht Verbindungen eingeht. Mit *Benzol* bildet ozonisirte Luft in Gegenwart von Schwefelsäure *Nitrobenzol*. Das reine *Methan* reagirt nicht mit Ozon, aber mit Sauerstoff gemischt liefert es bei Einwirkung der elektrischen Ausströmung Methylaldehyd und Ameisensäure. Die Bildung von Ameisensäure bei der Einwirkung der elektrischen Ausströmung auf ein Gemisch von Kohlensäure und Methan nach P. und A. Thénard (JB. f. 1873, 118 f.) schreibt Maquenne der Oxydation des Methans zu und den dort beschriebenen Zucker hält Er für nichts anderes als *Methylenitan*. Diefs ist zweifelsohne auch die Substanz, die bei Einwirkung von Wasserstoff auf Kohlenoxyd entsteht, da nach Brodie (JB. f. 1873, 307, 525) und Berthelot (vgl. JB. f. 1876, 132, 165, 215; f. 1879, 141, 193) dieses Gemisch sich bald in Kohlensäure und Methankohlenwasserstoffe umwandelt. Die jenem Producte beigelegte Formel $n(C_4H_6O_3)$ komme der des Methylenitans sehr nahe.

F. Beilstein und E. Wiegand (3) erhielten nach der von Claus (4) mitgetheilten Methode von Kerstein und

(1) Vgl. Butlerow, JB. f. 1861, 647. — (2) JB. f. 1873, 352 steht unrichtig Oxybenzol. — (3) Ber. 1882, 1498. — (4) JB. f. 1876, 342.

nach der von Le Bel und Greene (1) vorgeschlagenen Methode, ferner beim Erhitzen von Propylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure nur unbefriedigende Ausbeuten an *Propylen*. Am besten erwies sich folgendes Verfahren. Man läfst 4 Thle. *Propylalkohol* auf 3 Thle. *Phosphorsäureanhydrid* tropfen, anfangs sehr langsam und unter Kühlen, später rascher; schliefslich wird gekocht bis kein Propylen mehr entweicht. Bei einem Versuche lieferten 52 g Phosphorsäureanhydrid 97 g Propylenbromid.

A. Freund (2) hat das von Ihm (3) schon früher, entgegen den Angaben von Reboul (4), bei Einwirkung von Natrium auf *Trimethylenbromür* (aus Trimethylenalkohol mit Bromwasserstoffsäure dargestellt) erhaltene *Isopropylen (Trimethylen)* jetzt näher untersucht. Reboul arbeitete im geschlossenen Rohr, Freund bei gewöhnlichem Luftdruck. Man erhitzt das Bromür nahe zum Siedepunkte zunächst mit wenig Natrium, setzt, wenn auch bei nochmaligem Erwärmen keine Gasentwicklung mehr auftritt, wieder etwas Natrium zu und so fort, bis das Ganze teigig geworden ist. 140 g Bromür brauchen circa 5 g Natrium und liefern etwa 2 Liter Gas, die 5 g normales Propyljodür geben können. Das erhaltene Gas wurde durch Brom geleitet, wovon es, im Gegensatze zum gewöhnlichen Propylen, welches sehr leicht und vollständig absorbirt wird, nur sehr schwer aufgenommen wurde. Das erhaltene Bromür war identisch mit Trimethylenbromür. Rauchende Jodwasserstoffsäure nahm das Isopropylen leicht auf wie Propylen, es entstand *normales Propyljodid*. Freund hat zur Feststellung der Constitution der beiden Propylene normales Propyljodid (5), aus Gährungspropylalkohol mit Jodwasserstoff dargestellt, und secundäres Jodür (vgl. auch Erlenmeyer, JB. f. 1866, 524), aus (durch Reduction von Aceton mit Natrium bereitetem) Isopropylalkohol, auf Kalihydrat in alkoholischer Lösung einwirken lassen. In beiden Fällen entstand ein und dasselbe *Propylen* und zwar das

(1) JB. f. 1878, 373; f. 1879, 489. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **86**, 359; J. pr. Chem. [2] **26**, 367. — (3) JB. f. 1881, 347. — (4) JB. f. 1874, 335. — (5) Vgl. auch Chancel, JB. f. 1869, 358.

gewöhnliche, in Brom leicht lösliche. Es ist also die von Erlenmeyer angegebene Formel : $CH_3-CH=CH_2$ für das gewöhnliche Propylen die richtige. Für das neue Propylen bleiben also noch die Formeln : $CH_3-CH_2-\overset{II}{C}H$ und $H_2C=[-CH_2-CH_2-]$. Von diesen Formeln hält Freund, namentlich wegen der Ueberführbarkeit des neuen Propylens in Trimethylenbromür, die letzte für die richtigere und nennt daher das neue Propylen „Trimethylen.“

A. Butlerow (1) untersuchte das Verhalten von *Isodibutylen* (2) gegen Kaliumpermanganat. Wie für Isotributylen (3) fand Er, dafs dieses Oxydationsmittel gegenüber der Chromsäure ein Keton nicht bilde. Das Hauptproduct der Oxydation mit Permanganat sind zwei Körper, ein neutraler : *Oxoctenol,* und ein saurer : *Oxoctylsäure;* daneben bilden sich Trimethylessigsäure, Essigsäure und Octylsäure. Zur Ausführung der Operation bedient man sich einer 5 procentigen Permanganatlösung und nimmt auf 9 Thle. des Oxydationsmittels 5 Thle. Isodibutylen. Anfangs läfst man einige Tage hindurch die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur stehen und erhitzt sie danach im Wasserbade, bis die Lösung sich völlig entfärbt hat. Letzteres geschieht nach 1 bis 2 Tagen bei Anwendung von 20 bis 30 g Isodibutylen. Bei Gegenwart von Schwefelsäure verläuft die Reaction weniger glatt; hat man, wie angegeben, verfahren, so lassen sich die erwähnten Oxydationsproducte auf die Weise erhalten, dafs man abfiltrirt, mit warmem Wasser auswäscht und das gesammte Filtrat destillirt, bis das Uebergehende noch einen bemerkenswerthen aromatischen Geschmack besitzt. Hierdurch erhält man neben unangegriffenem Kohlenwasserstoff im Destillat ölige, bald erstarrende Tropfen von Oxoctenol, während im Retortenrückstand die Kalisalze der organischen Säuren verbleiben. Um diese rein zu gewinnen,

(1) N. Petersb. Acad. Bull. **28**, 176; Bull. soc. chim. [2] **38**, 553 (Corresp.); Ber. 1882, 1575 (Ausz.). — (2) JB. f. 1877, 367. — (3) JB. f. 1879, 364.

verdampft man den Rückstand, zieht mit Alkohol aus (welcher Kalicarbonat zurückläfst), verdampft das Filtrat und versetzt mit Schwefelsäure, wonach sich eine ölige Schicht abscheidet. Diese setzt nach einiger Zeit Krystalle von Oxoctylsäure ab, indefs mufs man zur Trennung derselben von den anderen Säuren derart verfahren, dafs man mit Aether auszieht, den Auszug (zur Abscheidung von Wasser und Schwefelsäure) mit trockenem Natriumsulfat schüttelt und destillirt. Hierbei erhält man neben Trimethylessigsäure (140 bis 180°) ein Gemenge von Octylsäure und Oxoctylsäure (180 bis 260°), während die letztere hauptsächlich im Rückstand verbleibt. Durch fortgesetzte Fractionirung läfst sich dieser vermehren, welcher allmählich erstarrt zu Krystallen der neuen Säure. Das *Oxoctenol*, welches man aus dem obigen Destillat durch Kalicarbonat und erneuerte Destillation völlig abscheiden kann, besitzt (auch nach der Dampfdichte) die Formel $C_8H_{16}O_2$; es läfst sich durch einmalige fractionirte Destillation völlig rein erhalten und erscheint sodann in langen weifsen Nadeln, welche campherartig riechen und ein grofses Krystallisationsvermögen zeigen. Es schmilzt und erstarrt wieder bei 49,5°, siedet zwischen 178 und 178,5° und ist leicht löslich in Alkohol, Aether sowie Essigsäure. Der Körper ist ein einatomiger Alkohol, mit Essigsäureanhydrid liefert er (bei 150°, während 24 Stunden) einen *Essigsäure-Oxoctenoläther* der Formel $C_8H_{15}(OC_2H_3)O_2$, welcher zwischen 200 und 202° siedet und im Uebrigen eine in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz nicht erstarrende Flüssigkeit zeigt, die einen terpentinartigen Geruch besitzt. Mit Phosphorpentachlorid reagirt das Oxoctenol energisch, wahrscheinlich unter Bildung des *Chlorids* $C_8H_{15}Cl_3$; Chlor- und Jodwasserstoffsäure lösen es in der Wärme auf. — Zur Reinigung der *Oxoctylsäure*, $C_8H_{16}O_3$, krystallisirt man die nach Obigem erhaltenen festen Massen mehrfach aus heifsem Wasser um, wonach man sie in kleinen weifsen Nadeln oder Prismen erhält. Sie schmilzt bei 107° und scheint sich auch oberhalb 300° destilliren zu lassen. In Alkohol und Aether ist sie leicht, in Wasser ziemlich löslich. Das *Natrium-* und *Kaliumsalz* lösen sich sowohl in Wasser als

Alkohol; ersteres zeigt Nadeln, dieses Schuppen; jenes enthält Krystallwasser. Das *Ammoniumsalz* ist eine krystallinische Masse, die Salze der *Erdalkalien* und des *Magnesiums* sind amorph. Das *Bleisalz* ist wenig, das *Silbersalz*, $C_8H_{15}AgO_3$, ziemlich löslich in Wasser. Dieses setzt sich hieraus in weifsen Kügelchen (aus prismatischen Nadeln bestehend) an. Bezüglich der *Constitution* der neuen Verbindungen darf angenommen werden, dafs das Oxoctenol ein secundärer Alkohol ist, entweder der Formel $(CH_3)_3C-C(OH)-C(CH_3)_2$ (mit O-Brücke), oder $(CH_3)_3C-CO-C[OH,(CH_3)_2]$. Auch zeigten besondere, von Menschutkin ausgeführte *Aetherifications*versuche, dafs die betreffenden Daten mit denjenigen für tertiäre Alkohole (1) gut übereinstimmten. Für Essigsäure wurde gefunden :

	Stunden			
Dauer der Erhitzung . . .	1	144	168	240
Verbrauchte Säure in Proc.	0	5,68	7,58	8,36.

Die Grenze der Aetherificirung nähert sich 8,36 Proc. Die Structur der *Oxoctylsäure* dürfte hiernach der Formel $(CH_3)_3-CH_2-C(OH)=(CH_3, COOH)$ entsprechend sein.

J. Domac (2) hat durch *Hexylen*, welches nach Seiner (3) Methode aus *Mannit* bereitet worden war, das aus 2 Thln. chlors. Kalium, 1 Thl. Oxalsäure und verdünnter Schwefelsäure entwickelte Gemenge von *Unterchlorsäure* und Kohlensäure geleitet. Das Hexylen erhitzte sich stark in Folge der Absorption der Unterchlorsäure und wurde dunkelorange. Im directen Sonnenlichte verschwand die Farbe wieder. Um Explosionen zu vermeiden, die beim Einleiten der Unterchlorsäure leicht auftreten, führte Er die letztere nur auf die Oberfläche des Hexylens. Letzteres wurde wiederholt so behandelt und jedesmal danach dem Sonnenlichte ausgesetzt, wodurch es Anfangs

(1) Vgl. JB. f. 1881, 19 f. — (2) Ann. Chem. **213**, 124. — (3) JB. f. 1881, 348.

immer wieder rasch entfärbt wurde; später erfolgte die Entfärbung langsamer, zuletzt war selbst bei tagelanger Belichtung keine Veränderung der Farbe mehr zu beobachten. Nun wurde mit dem Einleiten aufgehört. Das erhaltene ölige Product wurde mit Wasser gewaschen, bis solches keine sauer reagirende Substanz mehr löste. In der erhaltenen wässerigen Lösung konnten *Essigsäure* und *Buttersäure* (1) nachgewiesen werden, welche in Form ihrer Silbersalze isolirt wurden. Der Nachweis von Monochlorcapronsäure, welche analog der Bildung von Monochloressigsäure aus Aethylen und Unterchlorsäure (2) hätte entstehen können, gelang hier nicht. Eine Chlor enthaltende Substanz konnte aus den Waschwässern nicht isolirt werden. — Das ölige Product war farblos, von eigenthümlichem Geruch, schwerer als Wasser. Es bildete das Hauptproduct der Reaction, die Ausbeute betrug ca. 100 Proc. vom Hexylen. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium zersetzte es sich vollständig beim Destilliren, unter Bildung von Salzsäure und einem schwarzen Harze. Bei einem Druck von 141 mm liefs es sich dagegen fractioniren. Das Destillat wurde in drei Fractionen aufgefangen, die erste von 87 bis 92°, die zweite von 92 bis 97° und die dritte von 97 bis 102°. Die beiden letzten bildeten die Hauptmenge. Die erste Fraction enthielt 29,77 Proc., die zweite 29,76 Proc., die dritte 30,75 Proc. Chlor. Die letztere Zahl genügt annähernd der Formel $C_6H_{11}ClO$. Die beiden letzten Fractionen wurden vereinigt, in Essigsäure von 50 Proc. gelöst, mit Eisen in der Kälte behandelt, später die Lösung abdestillirt. Das Destillat wurde mit Soda neutralisirt, das ausgeschiedene Product mit Kalilauge längere Zeit gekocht, um etwa entstandenes essigsaures Hexyl zu zerstören, sodann abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt destillirt. Die Hauptmenge ging bei 136 bis 138° über; es war eine angenehm riechende Flüssigkeit, die ein festes Alkoholat mit Natrium lieferte. Ge-

(1) Vgl. O. Hecht, JB. f. 1878, 377 und Chapman u. Thorp, JB. f. 1866, 278. — (2) Vgl. Fürst, JB. f. 1878, 371; f. 1881, 347; Mulder u. Bremer, JB. f. 1878, 371.

ruch und Siedepunkt entsprachen genau dem von Erlenmeyer und Wanklyn (1) aus dem β-Hexyljodür (aus Mannit) mit feuchtem Silberoxyd dargestellten Hexylalkohol, auch die Analyse stimmte dazu. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure in geschlossenem Rohre bei 100 bis 120° lieferte dieser Hexylalkohol, neben Kohlensäure, *Essigsäure* und *Buttersäure* (2), welche in Form ihrer Silbersalze isolirt wurden. Unterchlorsäure erzeugt also aus Hexylen (aus Mannit) einen Körper, der mit Wasserstoff in statu nascendi in einen *secundären Hexylalkohol* übergeht. Die Natur jenes Körpers, ob Chlorhydrin oder Keton, ist noch unergründet.

W. A. Tilden (3) theilt Untersuchungen über die *Kohlenwasserstoffe* $(C_5H_8)_n$ mit. Die Kohlenwasserstoffe C_5H_8 scheinen bezüglich ihrer Constitution in naher Beziehung zu den flüssigen Terpenen und Citrenen zu stehen, die von Ihm (4) früher besprochen wurden. Der interessanteste dieser Körper ist das *Isopren*, C_5H_8, welches von G. Williams (5) unter den Destillationsproducten des Caoutchoucs entdeckt, von Bouchardat (6) näher untersucht wurde. Den Siedepunkt fand Tilden nicht zu 37 bis 38° (Williams), sondern um 3° niedriger. Die Dampfdichte stimmt zur Formel C_5H_8 von Williams. — Das seither noch nicht beschriebene Bromid hat die Formel $C_5H_8Br_4$, ist also ein *Tetrabromid*. Es ist eine ölige gelbliche Flüssigkeit, welche nicht unzersetzt destillirt werden kann und bei — 18° noch flüssig bleibt. Bouchardat (7) hatte gefunden, dafs Isopren auf circa 280° erhitzt in Diisopren polymerisirt wird, welches mit Terpilen (8) identisch zu sein scheint, nebenher entstand Colophen. Tilden hat einige der Angaben Bouchardat's über Verhalten und Eigenschaften des *Diisoprens* controlirt und als richtig befunden. Mit Schwefelsäure liefert das Isopren, wie Terpentinöl, ein Terpen und ein (fluorescirendes) Colophen. Es verbindet sich

(1) JB. f. 1865, 511. — (2) Vgl. O. Hecht, JB. f. 1878, 415. — (3) Chem. News 46, 120. — (4) JB. f. 1878, 389. — (5) JB. f. 1860, 495. — (6) JB. f. 1875, 389, 1157. — (7) JB. f. 1875, 389; f. 1879, 577. — (8) JB. f. 1868, 378; f. 1869, 332, 334; f. 1875, 389.

mit Wasserstoffsäuren wie Terpentinöl und nimmt aus der Luft schnell Sauerstoff auf. Verdünnte Chromsäurelösung oxydirt Isopren zu Kohlensäure, *Ameisensäure* und *Essigsäure*; Salpetersäure liefert eine beträchtliche Menge Oxalsäure. Isopren unterscheidet sich durch zwei Eigenschaften von den Terpenen. Die eine ist die Explosivität des durch Luftoxydation aus jenem entstehenden weifsen Syrups, die andere ist seine Umwandlung in wirklichen *Kautschuk* durch gewisse Reagentien, wie starke Salzsäure (Bouchardat) (1) oder *Nitrosylchlorid* (Tilden). Wegen der Möglichkeit, Isopren durch Hitze in ein wahres Terpen zu verwandeln, hielt Tilden es auch für möglich, dafs dasselbe Agens Terpentinöl theilweise in Isopren depolymerisiren könnte. *Terpentinöl*, ein rothglühendes Eisenrohr passirend, lieferte in der That eine geringe Menge Flüssigkeit von derselben Zusammensetzung und einigen Eigenschaften des Isoprens, Siedepunkt 37°, Dampfdichte 35, während die Formel C_5H_8 die Dampfdichte 34 fordert. Mit concentrirter Salzsäure liefert sie eine zähe, sehr dem Kautschuk ähnliche Substanz. Tilden hält sie für *Isopren*. Schultz (2) hatte bei obiger Destillation nichts unterhalb des Benzols Siedendes gefunden. Bromquecksilber und Wasser wirken auf Isopren nicht ein, während nach Kutscheroff (3) das isomere Valerylen dadurch in ein Keton $C_5H_{10}O$ verwandelt wird.

Acht Kohlenwasserstoffe mit offener Kette von der Formel C_5H_8 sind denkbar: Propylacetylen, Isopropylacetylen, Methyläthylacetylen, Aethylallylen, α- und β-Dimethylallylen, α- und β-Methylcrotonylen. Die ersten drei davon scheinen dargestellt und untersucht zu sein; sie sind vom Valerylen und Isopren dadurch scharf unterschieden, dafs sie Metallderivate mit Kupfer- und Silberlösung geben. Da das Valerylen in das Keton übergeführt worden ist, so hat es wohl die Constitution eines Dimethylallylens. Tilden hält das Isopren für das erste Glied einer Reihe $(C_5H_8)_n$. Von den Terpenen sind keine wahren

(1) JB. f. 1879, 577. — (2) JB. f. 1876, 402; f. 1877, 377. — (3) JB. f. 1881, 346.

Homologen bekannt; das *Colophen* aus Terpentinöl scheint ein gesättigter Kohlenwasserstoff dieser Art zu sein, es vereinigt sich nicht mit Salzsäure oder Brom, liefert aber gradatim mit letzterem Bromwasserstoff.

Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe.

J. Thomsen (1) knüpft an neue (2) Bestimmungen der *Verbrennungswärmen* des *Benzols*, Dipropargyls und Acetylens (vgl. diesen JB. S. 398) Betrachtungen über die *Constitution des Benzols*, in welchem Er nicht 3 einfache und 3 doppelte, sondern wie Claus und Ladenburg 9 einfache Bindungen annimmt, wie Er schon früher (3) auseinandergesetzt hatte. — E. Wroblewsky (4) hebt zu Gunsten der Ladenburg'schen *Benzolformel* gegenüber der Kekulé'schen die Identität der 1 . 6 und 1 . 2 und der 1 . 3 und 1 . 5 Derivate unter sich (5) hervor. — R. B. Warder (6) macht dazu eine Bemerkung. Ad. Claus (7), Ladenburg (8) und R. Meyer (9) erörtern die Constitution des *Benzols*. Es werden dabei in den Kreis der Betrachtungen gezogen die Anzahl der abzuleitenden Disubstitutionsderivate (10), die Ableitung der Hexaadditionsproducte (11), die Art der Verbindung zwischen zwei in Ortho-, Meta- und Para-Stellung gegen einander befindlichen Kohlenstoffatomen und die Frage der Analogie zwischen Meta- und Para- oder Ortho- und Para-Derivaten (12). — W. Roser (13) hebt gegen die Prismenformel des *Benzols* die Entstehung des Pyridins aus Carbostyril hervor (14).

(1) Ber. 1882, 328. — (2) Vgl. JB. f. 1880, 124, 128 f. — (3) JB. f. 1880, 129, 434. — (4) Ber. 1882, 1023. — (5) Vgl. Wroblewsky, JB. f. 1878, 382. — (6) Ber. 1882, 1411. — (7) Ber. 1882, 1405. — (8) Ber. 1882, 1782. — (9) Ber. 1882, 1823. — (10) Vgl. Ladenburg, JB. f. 1869, 386; f. 1874, 360; R. Meyer, in Erlenmeyer's Lehrbuch der organ. Chemie 2, 89. — (11) Vgl. Kekulé, JB. f. 1869, 386; f. 1872, 359. — (12) Vgl. C. Langer, Ber. 1882, 1061. — (13) Ber. 1882, 2348. — (14) Vgl. auch JB. f. 1876, 358 f. u. f. 1877, 368 f.

A. P. N. Franchimont (1) fand, dafs *Chlor-*, *Jod-* und *Bromquecksilber* sich etwas in kaltem, viel besser in heifsem *Benzol* lösen. Die Blei- und Kupfersalze sind darin unlöslich.

V. Meyer (2) fand, dafs reinstes *Benzol* (Siedep. 80°, corrigirt) aus *Benzoësäure* (gleichgültig ob Harn-, Harz- oder Toluolbenzoësäure) mit *Isatin* und concentrirter Schwefelsäure geschüttelt kein *Indophenin* (3) bildet, wohl aber reinstes *Benzol* (Siedep. 80°, corr.) aus *Steinkohlentheer*. Letzteres war nur so lange mit erneuten Portionen concentrirter Schwefelsäure geschüttelt worden, bis eine neue Probe Säure sich eben nicht mehr damit färbte. Nach 10stündigem Erwärmen mit Schwefelsäure im Wasserbade oder kurzem Schütteln mit Isatin und Schwefelsäure gab der unangegriffene Theil desselben (Siedep. 80°, corr.) die Indopheninreaction nicht mehr. Das aus der entstandenen Benzolsulfosäure wiedererhaltene Benzol lieferte dagegen die Indopheninreaction mit der gröfsten Leichtigkeit.

W. Smith und G. W. Davis (4) haben die von Smith (5) schon erwähnte Molekularverbindung von *Antimontrichlorid* und *Benzol* untersucht. Farblose klinorhombische Tafeln von der Zusammensetzung $3 SbCl_3 . 2 C_6H_6$.

H. Goldschmidt (6) theilt Synthesen von *Kohlenwasserstoffen* durch Einwirkung von *Alkoholen* und Chlorzink auf *Benzol* und *Toluol* mit. *Methylalkohol* reagirte auf Benzol nur sehr schwach, *Aethylalkohol* lieferte *Aethylbenzol*, *Isobutylalkohol* gab *Isobutylbenzol*, *Diisobutylbenzole* und höher substituirte Benzole. *Butylalkohol* (7) und Toluol erzeugten *Methylbutylbenzol* und höher butylirte Producte in geringer Menge. *Amylalkohol* (8) reagirte sehr leicht auf Benzol. Weiter fand es Derselbe (9) zweckmäfsig, bei der Darstellung des *Isobutylbenzols* möglichst rasch auf ca. 300° zu erhitzen, sonst entstehen Producte (Fraction 160 bis 175°), die bei der Oxydation viel weniger Benzoë-

(1) Rec. Trav. chim. **1**, 55. — (2) Ber. 1882, 2893. — (3) Vgl. Baeyer, JB. f. 1879, 479. — (4) Chem. Soc. J. **41**, 411. — (5) JB. f. 1879, 367, 1063, 1070. — (6) Ber. 1882, 1066. — (7) Iso-? *(B.)*. — (8) Welcher? *(B.)*. — (9) Ber. 1882, 1425.

säure, dafür aber reichlich ölige *Fettsäuren* von Capronsäuregeruch liefern. Bei langsamem Erhitzen scheinen also Condensationsproducte des Isobutylalkohols (1) für sich zu entstehen, wie Er solche auch aus Isobutylalkohol und Chlorzink ohne Benzol bei 220° erhalten konnte.

A. Bernthsen und F. Bender (2) berichten über *Styrolderivate.* Eine Verbindung von den Eigenschaften der von G. Bender (3) erwähnten von der Zusammensetzung des *p-Amidostyrols,* die Dieser durch Reduction von p-Nitrozimmtsäureäthyläther erhalten hatte, gewannen Sie durch vorsichtiges Erhitzen der *p-Amidozimmtsäure.* Die Darstellung aus *Nitro-m-styrol* schlug fehl, ebenso die des entsprechenden *Oxystyrols* durch die Diazoverbindung. Ein *Oxystyrol* $C_6H_4(C_2H_3, OH)$ entsteht dagegen durch trockene Destillation des *paracumars. Baryums.* Es ist ein farbloses, stark nach Phenol riechendes Oel, welches in Wasser schwer löslich ist und mit Bromwasserstoff ein flüssiges Additionsproduct von Phenoleigenschaften bildet. Ueber die von Denselben in der nämlichen Abhandlung besprochene Addition von Bromwasserstoff an Styrol wird weiter unten berichtet werden.

K. Preis und B. Raymann (4) berichten über Synthesen durch Reaction von *Jodalkylen* auf *aromatische Kohlenwasserstoffe* in Gegenwart von *Jod.* Das Jod wirkt zunächst auf den Kohlenwasserstoff ein, der entstehende Jodwasserstoff zerstört zum Theil das Jodalkyl. Zur Verhinderung dieser Zerstörung waren Bromalkyle nicht geeignet, wohl aber Alkohol und Aether. *Jodäthyl* liefert z. B. mit *Benzol methylirte Benzole, Isobutyljodid* viele *butylirte Benzole,* ferner Einwirkungsproducte des Jods auf diese. Je größer das Molekül des Ausgangskohlenwasserstoffs ist, desto ergiebiger ist die Reaction, ähnlich wie dieſs Jacobsen (5) für die Friedel-Crafts'sche Reaction nachwies.

(1) Vgl. Nevolé, JB. f. 1875, 275. — (2) Ber. 1882, 1982. — (3) JB. f. 1881, 466. — (4) Chem. Centr. 1882, 785 (Ausz.). — (5) JB. f. 1881, 353.

J. Remsen und M. Kuhara (1) haben, in Fortsetzung der von Remsen in Gemeinschaft mit anderen Autoren angestellten Versuche (2) über den schützenden Einfluſs negativer Atome oder Gruppen in *Benzolderivaten* auf einen zu ihnen in o-Stellung befindlichen oxydablen Rest, das Verhalten des *Nitro-m-xylols* (vgl. auch Beilstein und Kreusler (3) aus reinem m-Xylol gegen Oxydationsmittel (Chromsäure) untersucht. Es entstand dabei nur eine einzige *Nitro-m-toluylsäure;* sie schmolz bei 214° (uncorr.), während Beilstein und Kreusler 211° angaben. Die daraus erhaltene *Amido-m-toluylsäure* hatte die von Jenen angegebenen Eigenschaften. Die daraus durch die *Diazoverbindung* dargestelle *Oxy-m-toluylsäure* schmilzt nach dem Trocknen bei 100° bei 174° (corr.). Ihre Formel ist $C_6H_3{\equiv}[-OH_{[1]}, -CH_{3[2]}, -CO_2H_{[4]}]$, da sie identisch ist mit der Oxy-m-toluylsäure von Remsen und Iles (4) aus Sulfoamido-m-toluylsäure und mit der o-Homo-p-oxybenzoësäure von Tiemann und Schotten (5). Der von Wroblewsky (6) und von Beilstein (7) aus anderen Gründen gezogene Schluſs, daſs im Nitro-m-xylol die NO_2-Gruppe in o- und p-Stellung zu den Methylgruppen steht, ist somit gerechtfertigt. Ferner folgt, daſs die *NO_2-Gruppe* in der That die erstere Methylgruppe vor Oxydation schützt, wie Beilstein und Kreusler schon eruirt hatten. — Denselben Einfluſs haben J. Remsen und M. Kuhara ferner für die *Sulfogruppe* beim m-Xylol nachgewiesen. Beim Behandeln von *m-Xylol* mit Schwefelsäure entsteht vorwiegend eine *Sulfosäure* derselben Structur wie obiges Nitro-m-xylol. Durch Oxydation und nachfolgendes Schmelzen mit Kalihydrat wird sie in dieselbe *Oxy-m-toluylsäure* übergeführt, welche oben aus Nitro-m-Xylol erhalten wurde. Eine zweite, gleichzeitig gebildete Sulfosäure mit der Sulfogruppe in o-Stel-

(1) Am. Chem. J. **3**, 424. — (2) JB. f. 1878, 420, 792, 851; f. 1879, 754, 760 f.; f. 1880, 924; f. 1881, 886; vgl. auch Beilstein und Kreusler, JB. f. 1866, 357. — (3) JB. f. 1866, 357; vgl. auch Beilstein, JB. f. 1869, 398 f. — (4) JB. f. 1878, 851. — (5) JB. f. 1878, 572, 575. — (6) JB. f. 1876, 396. — (7) JB. f. 1869, 398 f.

lung zu beiden Methylgruppen wird bei der Oxydation zerstört. — Dem *Chlor* kommt beim m-Xylol eine analoge Rolle zu wie den Gruppen NO_2 und SO_3H. Denn die aus der oben erwähnten Diazo-m-toluylsäure durch Kochen mit HCl dargestellte *Chlor-m-toluylsäure* vom Schmelzpunkt 204° (corr.) und der Structurformel $C_6H_3{\equiv}[Cl_{[1]}, CH_{3[2]}, CO_2H_{[4]}]$ war identisch mit der sogenannten p-Chlortoluylsäure, welche Vollrath (1) durch Oxydation von Chlorxylol mit Chromsäure erhielt. Die in analoger Weise aus der Diazosäure gewonnene *Monobrom-m-toluylsäure*, $C_6H_3{\equiv}[Br_{[1]}, CH_{3[2]}, CO_2H_{[4]}]$, vom Schmelzpunkt 208 bis 209° (corr.) war identisch mit der von Fittig, Ahrens und Mattheides (2) durch Oxydation von Bromxylol erhaltenen Bromtoluylsäure. Auch *Brom* übt also beim m-Xylol auf eine in o-Stellung zu ihm befindliche Methylgruppe bei der Oxydation einen schützenden Einfluſs aus.

Im Anschluſs hieran theilen J. Remsen und M. Kuhara mit, daſs Sie das *Xylidin* aus dem Nitro-m-Xylol, $C_6H_3{\equiv}[-NO_{2[1]}, -CH_{3[2]}, -CH_{3[4]}]$, identisch fanden mit dem α-Xylidin von Hofmann (3), dem Xylidin aus m-Xylol von Wroblewsky (4) und dem α-Xylidin aus α-Amidomesitylensäure von Schmitz (5). Dieſs bestätigt die von Wroblewsky (6) und Schmitz (7) aufgestellte Formel $C_6H_3{\equiv}[-NH_{2[1]}, -CH_{3[2]}, -CH_{3[4]}]$.

Br. Radziszewski und P. Wispek (8) haben einige Substitutionsderivate der *drei Xylole* in den Seitenketten, aus den reinen (9) Kohlenwasserstoffen bereitet, untersucht. — Derivate des *p-Xylols*: Das reine p-Xylol wurde nach V. Meyer's (10) Angabe aus p-Dibrombenzol dargestellt und durch Ausfrierenlassen gereinigt. — *p-Xylylbromid* (11), $C_6H_4{=}[-CH_3, -CH_2Br]$, wurde durch Einwirkung von Bromdämpfen auf siedendes

(1) JB. f. 1866, 605. — (2) JB. f. 1867, 696. — (3) JB. f. 1876, 706. — (4) JB. f. 1877, 476; vgl. aber JB. f. 1878, 796 (2) Anmerk. — (5) JB. f. 1878, 796. — (6) JB. f. 1876, 396. — (7) JB. f. 1879, 792 f. — (8) Ber. 1882, 1743. — (9) Vgl. Gundelach, JB. f. 1876, 390, 488 und Reymann, JB. f. 1876, 391; f, 1877, 620. — (10) JB. f. 1870, 516. — (11) Sie nennen das Radical C_8H_9 nicht „Tolyl", sondern „Xylyl"; vgl. JB. f. 1866, 605 (2).

p-Xylol erhalten. Es stellt destillirt farblose lange Nadeln dar vom Schmelzpunkt 31⁰ und Siedepunkt 218 bis 220⁰ (740 mm B.). Sehr leicht löslich in siedendem Aether und Chloroform, aromatisch riechend. Die Dämpfe greifen die Schleimhäute sehr stark an. Aus Alkohol scheidet es sich als Flüssigkeit aus, die nicht krystallisirt. — *p-Xylylenbromid*, $C_6H_4(CH_2Br)_2$, entsteht reichlich als Nebenproduct bei Darstellung der vorigen Verbindung. Leicht löslich in siedendem Chloroform, schwer in kaltem Aether. Schmelzpunkt 140⁰, Siedepunkt etwa 240 bis 250⁰. — *p-Toluylessigsäure*, $C_6H_4=[-CH_3, -CH_2-CO_2H]$, entsteht durch Einwirkung von Cyankalium auf p-Xylylbromid und Verseifung des erhaltenen Nitrils. Schwer löslich in kaltem, leicht in heifsem Wasser. In farblosen Nadeln oder glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 89⁰ krystallisirend. Von Salzen wurde das Silber-, Blei-, Kupfer-, Eisenoxyd- und Calciumsalz dargestellt. — Der *p-Xylyläthyläther*, $C_6H_4=[-CH_3, -CH_2-O-C_2H_5]$, durch Verseifen des p-Xylylbromids erhalten, stellt eine farblose, ähnlich dem Benzylalkohol riechende Flüssigkeit dar. Siedepunkt 203⁰ (bei 740 mm B.), spec. Gewicht 0,9304 bei 17⁰. — *m-Xylolderivate* : Das reine m-Xylol wurde aus dem käuflichen Xylol nach Jacobsen (1) dargestellt. Es siedete bei 139⁰. *m-Xylylbromid* wurde analog der p-Verbindung bereitet. Es ist eine farblose, lichtbrechende, bei 215⁰ (735 mm B.) siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,3711 bei 23⁰. Die Dämpfe reizen heftig zu Thränen. — *m-Xylylenbromid* entsteht in sehr geringer Menge bei der Darstellung des m-Xylylbromids. Es schmilzt bei 140 bis 141⁰ und siedet bei 240 bis 250⁰. Es löst sich sehr leicht in heifsem Chloroform, sehr schwer in kaltem Aether, etwas leichter in siedendem. Mit Chromsäuremischung oxydirt liefert es nur Isophtalsäure. — *m-Toluylessigsäure* wird ähnlich der p-Säure dargestellt. Nadeln vom Schmelzpunkt 53 bis 54⁰, leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser löslich. Es wurde das Silber-, Blei-, Kupfer-, Eisenoxyd und Calciumsalz dargestellt. — *m-Xylyläthyläther* ist eine farblose Flüssigkeit vom

(1) JB. f. 1877, 856.

Siedepunkt 202° (740 mm B.) und dem spec. Gewicht 0,9302 bei 17°. — *m-Xylylessigsäureäther*, C_6H_4=[–CH_3, –CH_2–O–C_2H_3O], ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 226° siedet, aromatisch riechend. Die sonstigen Eigenschaften stimmen mit den von Vollrath (1) angegebenen überein. — *m-Xylylalkohol*, C_6H_4=[–CH_3, –CH_2OH], aus der vorigen Verbindung durch Verseifen erhalten, ist eine schwach riechende farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,9157 bei 17°, welche bei 215° (740 mm B.) siedet. — *o-Xylolderivate.* Das o-Xylol wurde aus o-Bromtoluol dargestellt (2). *o-Xylylbromid* ist eine farblose, bei 216 bis 217° (742 mm B.) siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,3811 bei 23°. — *o-Xylylenbromid* entsteht reichlich bei der Darstellung des o-Xylylbromids. Es ist in kaltem Aether schwer löslich, es schmilzt bei 143 bis 143,5° und siedet bei 240 bis 250°. — *o-Toluylessigsäure* stellt lange seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 85,5 bis 86° dar, in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich. Bei der Oxydation mit übermangans. Kalium giebt sie Phtalsäure. Von Salzen wurde das Silber-, Blei-, Kupfer-, Eisen- und Calciumsalz untersucht.

Durch Reaction von *Chlorkohlensäureäther* auf *Benzol* (3) in der Kälte bei Gegenwart von Chloraluminium erhielt E. H. Rennie (4) *Aethylbenzol;* grofse Mengen Kohlensäure entwichen dabei. Der Aether, ohne Benzol in der gleichen Weise behandelt, zerfiel in Kohlensäure und Monochloräthan, welches letztere bei der Synthese des Aethylbenzols wohl das Wirksame ist. *Monochloressigsäure-Aethyläther* gab mit *Benzol* keinen *Phenylessigsäure-Aethyläther.*

V. Oliveri (5) hat beim Sulfuriren des Handelsxylols (6) eine Condensation von *Xylol* zu *Dixylyl* constatirt, unter Auftreten von schwefliger Säure. Aus dem ungelösten Oele wurde das p-Xylol durch Dampf ausgetrieben, der Rückstand enthielt

(1) JB. f. 1866, 605. — (2) Vgl. Reymann, JB. f. 1876, 391. — (3) Vgl. JB. f. 1867, 498 (Wilm und Wischin, Chlorkohlensäureäther gegen Benzol). — (4) Chem. Soc. J. 41, 33. — (5) Gazz. chim. ital. 12, 158. — (6) Vgl. Jacobsen, JB. f. 1877, 856; f. 1878, 385.

das Dixylyl. Dieses siedet bei 293 bis 297°, stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die viel leichter als Wasser ist, wie Copaïvabalsam riecht, stark das Licht bricht und fluorescirt. Es scheint mit dem von Fittig, Ahrens und Mattheides (1) aus Brom-m-xylol und Natrium erhaltenen identisch zu sein. Ein Dixylyl aus Schwefelsäure und p-Xylol konnte nicht mit Bestimmtheit erhalten werden. Die Condensation scheint sich auf das *m-Xylol* zu beschränken. Versuche, die Constitution obigen Dixylyls durch Oxydationsversuche zu eruiren, hatten wenig befriedigende Resultate. Mit verdünnter Salpetersäure schien *Xylyltoluylsäure*, mit Chromsäuregemisch *m-Toluylsäure* zu entstehen.

O. Jacobsen (2) machte Mittheilungen über *Isodurol, Isodurylsäuren* und das dritte *Trimethylbenzol* (*Hemellithol*). Das wie früher (3) aus *Mesitylen* und Chlormethyl dargestellte Isodurol siedete bei 195° [vgl. Bielefeldt (4) und Jannasch (5)] und erstarrte nicht bei — 20°. Von Derivaten wurden dargestellt und untersucht : *Dibromisodurol* vom Schmelzpunkt 209° (vgl. Jannasch), *Dinitroïsodurol* (Schmelzpunkt 156°), *Isodurolmonosulfosäure* (vgl. Bielefeldt), deren Baryum- und Natriumsalz und *Amid*, *Isodurenol* und alle *drei Isodurylsäuren*. Das Isodurenol schmilzt bei 108°, es entsteht durch Schmelzen des isodurolsulfos. Natriums mit Kalihydrat. Bei längerer Einwirkung der Kalischmelze entsteht leicht eine *Oxyisodurylsäure*, die sich mit Eisenchloridlösung stark blau färbt. Bei der Darstellung der Isodurylsäuren nach Bielefeldt wurden alle drei Isomere erhalten, während Bielefeldt nur zwei erhalten hatte. Zur Trennung der einzelnen Säuren wendete Jacobsen deren Baryumsalze an. Die α-Säure von Bielefeldt konnte mit allen ihren Eigenschaften identificirt werden. Aus der Mutterlauge vom α-Baryumsalze fällte Salzsäure die β- und γ-Säure zusammen. Bielefeldt hatte aus der Mutter-

(1) JB. f. 1867, 697; vgl. auch Vollrath, JB. f. 1866, 605. — (2) Ber. 1882, 1853. — (3) Jacobsen, JB. f. 1881, 353. — (4) JB. f. 1879, 373. — (5) JB. f. 1875, 389.

lauge des α-Calciumsalzes nur eine Säure, Seine β-Säure, erhalten. Jacobsen trennte die Säuren durch Krystallisation aus Petroleumäther. Die schwerer lösliche nannte Er β-Isodurylsäure. Ihr Schmelzpunkt ist 151°, sie ist unverändert destillirbar. — Die reine γ-Isodurylsäure schmilzt bei 84 bis 85°, sie ist ebenfalls unzersetzt destillirbar. Ihr Baryum-, Calcium- und Kaliumsalz wurden dargestellt. Die drei Säuren entstanden in annähernd gleicher Menge. Die Oxydation des *Isodurolsulfamids* lieferte zwei *Sulfaminisodurylsäuren*, deren Gemenge mit Salzsäure auf 170 bis 180° erhitzt nur β- und γ-Isodurylsäure lieferte. Bei der Destillation mit Kalk gab die α-Isodurylsäure das dritte, seither unbekannte Trimethylbenzol, welches Er Hemellithol nennt. Die β-Säure lieferte dabei *Mesitylen*, die γ-Säure *Pseudocumol*. Jacobsen giebt daher den drei Isodurylsäuren die Constitutionsformeln : $C_6H_2\equiv[-CO_2H_{[1]}, -CH_{3[3]}, -CH_{3[4]}, -CH_{3[5]}]$ für die α-Säure, $C_6H_2\equiv[-CH_{3[1]}, -CH_{3[3]}, -CO_2H_{[4]}, -CH_{3[5]}]$ für die β-Säure und $C_6H_2\equiv[-CH_{3[1]}, -CO_2H_{[3]}, -CH_{3[4]}, -CH_{3[5]}]$ für die γ-Säure. Ein Gemenge der β- und γ-Säure gab bei der Oxydation mit übermangans. Kalium in alkalischer Lösung eine zweibasische Säure vom Schmelzpunkt 278 bis 280° (*Isocumidinsäure*). Diese sublimirt unzersetzt. Mit Kalk erhitzt giebt sie *m-Xylol*, wonach ihre Constitution wäre : $C_6H_2\equiv(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, COOH_{[4]}, COOH_{[5]})$. Dem widerspricht die Nichtbildung eines Anhydrids beim Sublimiren. Das *Hemellithol* $C_6H_3(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[3]})$, siedet bei 168 bis 170° und erstarrt nicht bei —15°. Von Derivaten desselben wurden dargestellt ein bei circa 100° schmelzendes *Nitroderivat*, *Tribromhemellithol* vom Schmelzpunkt 245°, *Hemellitholsulfosäure* und deren *Amid*. Im *Steinkohlentheer* fehlt das Hemellithol.

L. Naudin (1) hat die Darstellung des *Cymols* aus *Terpentinöl* (2) modificirt. Er stellt das Dichlorderivat des letzteren bei —15° dar und erhitzt dieses schwach, oder Er läfst Chlor

(1) Bull. soc. chim. [2] **37**, 110. — (2) Vgl. Barbier und Oppenheim, JB. f. 1872, 367 f.

bei + 25° auf Terpentinöl und Phosphortrichlorid einwirken. Bei 100° erzeugt Zinkstaub aus *Dichlorterpen* Cymol und *Diterpen*, kein *Tetraterpen*.

P. Spica (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die Einwirkung von *Schwefelsäuremonochlorhydrin* auf *Campher-Cymol* fortgesetzt. Er erhielt, während Claus (3) bei Anwendung von reinem p-Cymol und Schwefelsäure nur zwei Cymolsulfosäuren bekam, wieder drei Baryumsalze, deren eines in absolutem Alkohol so gut wie unlöslich war und 1 Mol. Wasser enthielt, wie das von Paternò (4) aus Campher-Cymol mit Schwefelsäure in geringer Menge erhaltene „weniger lösliche" Salz. Es stimmte in seinen Eigenschaften mit dem von Spica im vorigen Jahre beschriebenen überein. Da das daraus gewonnene Cymol als das m-Cymol von Claus und Stüsser (5) oder *m-Isocymol* von Kelbe (6) erkannt wurde, so folgt, daſs bei Darstellung von Cymol aus *Campher* mit Hülfe von Schwefelphosphor (Paternò) (7) neben *p-Cymol* auch etwas *m-Cymol* entsteht. Aus Cymol anderer Abstammung wurde beim Sulfuriren kein m-Derivat erhalten. In obigem Gemisch der zwei in Alkohol löslichen Baryumsalze aus Camphercymol bildete das normale *p-cymolsulfos. Baryum* die Hauptmenge. Ob das andere Baryumsalz dasjenige der zweiten p-Cymolsulfosäure von Claus oder das der zweiten *m-Sulfosäure* war, untersuchte Spica nicht.

Nach P. Spica (8) erhält man aus der von Ihm (9) beschriebenen neuen Cymolsulfosäure auf folgende Weise *m-Cymol* (10). Man zersetzt das Baryumsalz der Säure in heiſser Lösung durch Natriumsulfat und danach das gewonnene Natriumsalz durch

(1) Gazz. chim. ital. **12**, 482. — (2) JB. f. 1881, 862; vgl. Paternò, JB. f. 1874, 395; Jacobsen, JB. f. 1878, 388; Paternò und Spica, JB. f. 1879, 369; Spica, JB. f. 1879, 760; f. 1880, 924 und Claus, JB. f. 1880, 444 f.; f. 1881, 863, über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Cymol. — (3) JB. f. 1880, 446; f. 1881, 863. — (4) JB. f. 1874, 395. — (5) JB. f. 1880, 445. — (6) JB. f. 1880, 446 f.; f. 1881, 355. — (7) a. a. O. — (8) Gazz. chim. ital. **12**, 543. — (9) JB. f. 1881, 862; vgl. auch die vorige Abhandlung. — (10) JB. f. 1880, 445 ff.

concentrirte Chlorwasserstoffsäure im Rohr bei 190 bis 200°. Das so entstehende Cymol war zwar im Siedepunkt (173,2 bis 174,2°) von dem gewöhnlichen p-Cymol (Siedepunkt 175°) nicht erheblich verschieden, doch gab es mit verdünnter Salpetersäure nicht die gewöhnliche Toluylsäure, sondern *m-Toluylsäure* (Schmelzpunkt gefunden 106 bis 107°), wodurch es sich als m-Cymol erwies. Auch gelang es, durch Chromsäuremischung daraus *Isophtalsäure* (neben m-Toluylsäure) zu erhalten. Die aus dem Cymol dargestellte *Sulfosäure* bildet ein *Baryumsalz* (+ H_2O), welches in Ansehen und durch den Wassergehalt mit dem α-m-cymolsulfos. Baryum (1) identisch sich erwies, dagegen krystallisirte das *Bleisalz* auch mit 1 Mol. Wasser, wodurch es von dem α-m-cymolsulfos. Blei (2) verschieden sich herausstellte; ersteres zeigt weifse Schuppen. Das aus dem Baryumsalz bereitete *Nickelsalz*, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ni . 5 H_2O$, bildet ebenfalls und zwar breite Schuppen, die hellgrün gefärbt sind und sich reichlich in Wasser lösen. Auch das *Kupfersalz*, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Cu . 4 H_2O$, erscheint in Schuppen. Gegenüber dem α-m-cymolsulfos. Kupfer (2) ist es indefs rhombisch. Das *Kaliumsalz* ist wasserfrei; es zeigt aus rhombischen Prismen bestehende Warzen. Die freie Sulfosäure krystallisirt in zerfliefslichen, in den gebräuchlichen Mitteln leicht löslichen Prismen, die zwischen 86 und 87° schmelzen und gegen 120° sich zum Theil verflüchtigen. — Das der Sulfosäure entsprechende, bereits erwähnte (3) *Amid*, welches Er jetzt mittelst des Chlorids und Ammoniak erhielt, krystallisirt nach neueren Mittheilungen in grofsen Tafeln vom Schmelzpunkt 75 bis 75,5°. — Er erhielt ferner ein *isomeres Thymol* durch Schmelzen des Kaliumsalzes der Sulfosäure mit Kali; dasselbe repräsentirt sich als eine farblose Flüssigkeit, mit einem Geruch nach Cymophenol, die in Wasser sehr wenig löslich ist und sich in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid nicht färbt. Bei 758,09 mm Druck (auf 0° reducirt) siedet es bei 227,5 bis 229,5°; das spec. Gewicht beträgt bei 0° 1,00122; bei 100° 0,91971; beim Abkühlen erstarrt

(1) JB. f. 1880, 445 ff. — (2) Daselbst. — (3) JB. f. 1881, 863.

es nicht. Der *Aethyläther*, $C_{10}H_{13}OC_2H_5$, mittelst Jodäthyl und alkoholischem Kali bereitet, ist eine farblose, nach Pomeranzen riechende Flüssigkeit, die mit Wasserdämpfen flüchtig ist, bei 227,2 bis 229,2° kocht unter 753,20 mm (auf 0° reducirt) und das spec. Gewicht 0,93866 bei 0° sowie 0,85758 bei 100° besitzt. — Es scheint, dafs das obige Cymol mit dem *m-Isopropyltoluol* (1) identisch ist.

H. Aschenbrandt (2) hat Seine (3) Untersuchungen über *p-Diäthylbenzol* ausführlicher veröffentlicht. Nachzutragen sind einige Angaben über die Salze der *p-Diäthylbenzolmonosulfosäure*. Das *Kupfersalz* (+ 6 H_2O) bildet blaugrüne Tafeln, das *Bleisalz* (+ 3 H_2O) weifse Blätter, das *Kaliumsalz* (+ $3^1/_2 H_2O$) perlmutterglänzende Blätter oder auch Tafeln, das *Silbersalz*, welches in Wasser leicht löslich ist, glänzende Tafeln, das *Strontiumsalz* (+ 4 H_2O) glänzende Blätter oder monokline gröfsere Krystalle, das *Calciumsalz* (+ 5 H_2O) Blättchen, das *Natriumsalz* grofse Blätter, das *Quecksilbersalz* Blättchen, das *Nickelsalz* (+ 5 H_2O) grüne Blätter oder Tafeln, das *Kobaltsalz* (+ 5 H_2O) rothe Tafeln und das *Magnesiumsalz* Prismen. — *Aethylbenzoës. Baryum* krystallisirt nach Aschenbrandt im Gegensatz zu früheren (4) Angaben mit 2 Mol. Wasser. — Nach Demselben ist *p-Monobrommonoäthylbenzol* (welches man als Nebenproduct bei der Gewinnung des p-Diäthylbenzols erhält, sofern man eine unzureichende Menge Natrium anwendet), $C_6H_4C_2H_{5[1]}Br_{[4]}$, eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 204°, die in Wasser untersinkt.

L. Henniges (5) mafs das *Durol* krystallographisch. Es ist monoklin; a : b : c = 2,4609 : 1 : 1,9975; β = 64°33′. Combination : a = (100) ∞P∞, c = (001) 0P, r = (10$\bar{1}$) +P∞, o = ($\bar{1}$11) +P. Die Krystalle sind entweder tafelförmig nach a oder prismatisch durch gleichmäfsiges Vorherrschen der Querflächen. Auch kommen Zwillinge nach a vor. Beobachtete Winkel : o : a = (11$\bar{1}$) : (100) = 79°17′, r : a = (10$\bar{1}$) : (100) =

(1) JB. f. 1881, 447. — (2) Ann. Chem. 216, 211. — (3) JB. f. 1879, 374. — (4) JB. f. 1867, 610. — (5) Zeitschr. Kryst. 7, 523 (Ausz.).

67°4½; c : a = (001) : (100) = 64°33′. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach a (100), die optische Axenebene ist die Symmetrieebene. Die erste Mittellinie für Gelb bildet den Winkel 0°45′ mit der Verticalen im stumpfen Winkel β. Die Axenwinkel in Oel betragen : 2Ha = 98°30′ für Na-Licht; 2Ho = 104°35′ für Li-Licht, 104°59′ für Na-Licht und 105°17′ für Tl-Licht. Die Krystalle besitzen eine schwache, negative Doppelbrechung.

H. Körner (1) veröffentlichte Seine (2) Untersuchungen über das *p-Dipropylbenzol* ausführlicher. Den *Siedepunkt* des letzteren giebt Er jetzt zu 218 bis 220° an. — Das *Natriumsalz der p-Dipropylbenzolsulfosäure*, $C_6H_3(C_3H_7)_2SO_3Na . 4H_2O$, beschreibt Er als ein in leicht löslichen Blättern krystallisirendes Salz. — Aus dem Dipropylbenzol erhielt Er ferner durch Eintragen in überschüssiges Brom unter Abkühlen *Dibrom-p-dipropylbenzol*, $C_6H_2(C_3H_7)_2Br_2$, einen in glänzenden Nadeln oder rechteckigen Tafeln krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 48°. — Endlich stellte Er aus der p-Propylbenzoësäure durch Eintragen in abgekühlte rauchende Salpetersäure *Mononitro-p-propylbenzoësäure*, $C_6H_3(NO_2)_{[2]}C_3H_{7[4]}COOH_{[1]}$, dar, welche aus Alkohol in farblosen großen breiten Nadeln anschießt, die in kaltem wenig, in heißem Wasser reichlich löslich sind. Das *Baryumsalz* (+ $4H_2O$) derselben bildet rechteckige Tafeln, das *Strontiumsalz* (+ $5H_2O$) büschelförmig vereinigte Nadeln. Beide Salze sind in kaltem Wasser wenig, in heißem reichlich löslich.

Ad. Baeyer und L. Landsberg (3) berichten über Synthesen mittelst des *Phenylacetylens* (4) und seiner Derivate. Anstatt, wie dieß Glaser (5) that, *Phenylacetylenkupfer* mit wässerigem Ammoniak und Luft behufs Darstellung des *Diphenyldiacetylens* zu schütteln, oxydiren Sie die Kupferverbindung mit alkalischer Ferricyankaliumlösung in der Kälte. Das *o-Mononitrodiphenyldiacetylen* stellen Sie aus Phenylacetylen und *o-Nitrophenylacetylen* in analoger Weise oder durch Fällung der alkoholischen

(1) Ann. Chem. 216, 223. — (2) JB. f. 1878, 393 f. — (3) Ber. 1882, 57, 212; Monit. scientif. [3] 12, 301 (Ausz.). — (4) JB. f. 1868, 409. — (5) JB. f. 1869, 428.

Lösung derselben mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung dar. Es zeigt gelbe Blättchen vom Schmelzp. 154 bis 155°. Schwefelsäure lieferte damit wahrscheinlich *Phenylacetylenylisatogen.* Bei der Reduction dieses Körpers konnte keine Kohlenwasserstoffverbindung des *Indoxyls* erhalten werden. *Isatogensäureäther* (1) mit einem Kohlenwasserstoff statt der Carbäthoxylgruppe liefert demnach keinen *Indigo* oder verwandten Farbstoff. *o-Amidophenylacetylen,* aus Nitrophenylacetylen mit Ammoniak und Zinkstaub hergestellt, wurde in die *Acetylverbindung* verwandelt (Schmelzp. 75°) und deren Kupferverbindung mit Ferricyankalium behandelt. Es resultirte die *Acetylverbindung* des *o-Diamidodiphenyldiacetylens,* aus der die Base selbst in Form sehr langer gelblicher Nadeln vom Schmelzp. 128° gewonnen wurde. Ihr *Chlorhydrat,* $C_{16}H_{12}N_2 . 2 HCl$, und die *Diacetylverbindung,* $C_{16}H_{10}N_2 . 2 C_2H_3O$, wurden dargestellt. Die Ueberführung der Base in *Indigo* oder einen verwandten Körper gelang nicht. Aus den gemischten Kupferverbindungen des o-Nitrophenylacetylens und des Acetessigäthers entsteht nach der Ferricyankaliummethode, neben *Dinitrodiphenyldiacetylen,* in sehr geringer Menge eine neue, noch nicht näher untersuchte Substanz. Sie entsteht auch beim Ausfällen der warmen vereinigten Lösung beider Muttersubstanzen in Wasser mit ammoniakalischer Kupferchlorürchloridlösung. Der neue Körper liefert kein *Indoïn* (2). Mit Schwefelsäure gab er ein ähnliches Product wie das o-Nitrodiphenyldiacetylen. Die Silberverbindung des o-Nitrophenylacetylens ergab mit Jodäthyl kein *Aethylnitrophenylacetylen,* sondern es wurde Nitrophenylacetylen zurückerhalten.

E. Louise (3) hat durch Einwirkung von *Benzylchlorid* auf *Mesitylen* in Gegenwart von Chloraluminium das *Benzylmesitylen,* $C_6H_2(C_7H_7)(CH_3)_3$, dargestellt. Das letztere siedet bei 300 bis 303°; es stellt weiſse Nadeln dar, leicht löslich in Benzol, Petroleumäther, Alkohol, Aether, Essigsäure und Aceton. Der Schmelzp. ist 31°. Die *Pikrinsäureverbindung* bildet kleine gelbe Nadeln.

(1) JB. f. 1881, 497. — (2) JB. f. 1881, 498. — (3) Compt. rend. **95**, 1163.

Die Abhandlung von Almedingen(1) über die Entstehung von *Hexamethylbenzol* (Schmelzp. 163°) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Crotonylen ist auch an anderer Stelle (2) erschienen.

P. Senff (3) hat den von Ador und Rilliet (4) durch Reduction von m-Tolylphenylketon erhaltenen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$, das *m-Benzyltoluol,* nach einer vortheilhafteren Methode dargestellt und eingehender beschrieben. Er erhielt es durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf *Xylylchlorid* und Benzol nach der Gleichung $C_6H_4(CH_3)$-$CH_2Cl + C_6H_6 = HCl + C_6H_4(CH_3)$-$CH_2C_6H_5$. Indefs ist es zweckmäfsig, das 7 bis 8fache Gewicht des Chlorids an Benzol zu verwenden, da anderenfalls eine Condensation des Xylylrestes eintritt. Man erwärmt das mit etwas Aluminiumchlorid versetzte Reactionsgemisch auf dem Wasserbade gelinde, bis die Entbindung von Chlorwasserstoff nur noch schwach ist, schüttelt danach das Product wiederholt mit Wasser, trennt von letzterem, destillirt das Benzol ab und fractionirt das höher Siedende. Zuletzt mufs zur Befreiung von einem sauerstoffhaltigen Körper das zwischen 260 und 280° Siedende einige Stunden hindurch mit Natrium gekocht und nochmals fractionirt werden. Auf die Weise erhält man das m-Benzyltoluol als eine farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 275° (unter 447 mm Druck bei 269°). Durch Einwirkung von Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 in grofsem Ueberschufs bei 90° erhält man daraus *Dinitro-m-benzyltoluol,* $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$, das man in üblicher Weise abscheiden, mit Aether waschen und aus Alkohol reinigen kann. Dasselbe schmilzt bei 141° und krystallisirt aus Eisessig in langen kleinen farblosen Nadeln. Mit dem von Zincke und Milne (5) erhaltenen Körper scheint es isomer zu sein; durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig geht es in *Dinitro-m-tolylphenylketon,* $C_{14}H_{10}O(NO_2)_2$, über, das aus Alkohol in spiefsigen Nadeln,

(1) JB. f. 1881, 359. — (2) Bull. soc. chim. [2] **37**, 493 (Corresp.). — (3) Inauguraldissertation, Marburg 1882. — (4) JB. f. 1879, 685. — (5) JB. f. 1872, 373 f.

aus Eisessig in kurzen glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 145° erscheint. Dieses Nitroketon ist mit dem von Zincke und Plascuda (1) dargestellten offenbar isomer. — Durch Oxydation des m-Benzyltoluols mit Chromsäure oder Salpetersäure direct erhält man keine glatten Resultate; um sie vortheilhaft zu erwirken, mufs man dadurch zunächst Brom in das Methylradical des ersteren einführen, dafs man den Kohlenwasserstoff in einem Kugelapparat (nach Will-Varrentrapp) bei 120 bis 130° im Oelbade mit Bromdämpfen mittelst eines Aspirators in Berührung bringt. Hiernach kann man das so erhaltene Substitutionsproduct mit dem Chromsäuregemisch völlig (innerhalb 12 Stunden) oxydiren. Die gewonnene *m-Benzoylbenzoësäure* stimmte in ihren Eigenschaften allgemein mit der von Ador (2) beschriebenen überein. Das *Baryumsalz* kann man indefs sowohl mit 4 als auch mit 3 Mol. Wasser krystallisirt erhalten; das *Calciumsalz* krystallisirt sowohl mit 2 als auch 5 Mol. Wasser. Behandelt man die rohe m-Benzoylbenzoësäure, welche durch directe Oxydation des Kohlenwasserstoffs mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure entsteht, nachdem sie zuförderst in alkalischer Lösung durch Thierkohle gereinigt und sodann aus verdünntem Alkohol mehrfach umkrystallisirt war, mit Natriumamalgam und so viel Wasser, dafs sich nach einiger Zeit Alles in Lösung befindet, so erhält man später (nach 24 Stunden) einen Brei von Nadeln des Salzes einer neuen Säure, der *m-Benzhydrylbenzoësäure*, C_6H_5–CHOH–C_6H_4–COOH. Auch diese ist mit den bekannten gleicher Zusammensetzung (2) isomer; sie krystallisirt aus heifsem Wasser oder verdünntem Alkohol in atlasglänzenden, zu halbkugeligen Aggregaten vereinigten Nädelchen vom Schmelzpunkt 121°, die sich in conc. Schwefelsäure mit orangerother Färbung lösen. Durch Chromsäuremischung geht sie glatt in die m-Benzoylbenzoësäure über. Das *Natriumsalz* (+ $4H_2O$) bildet feine weifse kleine Nadeln, oder auch gröfsere, dachziegelartig übereinander gelagerte Krystalle; das

(1) JB. f. 1874, 535 f. — (2) JB. f. 1871, 611 f.; f. 1875, 598; f. 1876, 615.

Calciumsalz (+ $5 H_2O$) ist sowohl in Wasser als auch Alkohol sehr leicht löslich; das *Silbersalz* (+ H_2O) erscheint in feinen kurzen, in heifsem Wasser etwas löslichen Nadeln. — Reducirt man die Benzhydrylbenzoësäure (in verdünntem Alkohol) durch längeres Behandeln (12 Tage hindurch) mit Natriumamalgam oder besser mit Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) im Rohr bei 170°, so erhält man eine neue (1) Benzylbenzoësäure : *m-Benzylbenzoësäure*, C_6H_5-CH_2-C_6H_4-COOH. Letztere krystallisirt aus heifsem Wasser in kurzen feinen Nadeln, aus heifsem verdünntem Alkohol in kleinen Blättchen, schmilzt bei 107 bis 108° und sublimirt bei höherer Temperatur. In conc. Schwefelsäure löst sie sich ohne Färbung, mit Chromsäure wird sie zu Benzoylbenzoësäure oxydirt. Das *Calciumsalz* (+ H_2O) ist ein krystallinisches weifses, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver, das *Baryumsalz* (+ $4 H_2O$) bildet aus Wasser federige Krystalle, die in diesem wie auch Alkohol ziemlich leicht löslich sind. Auch das *Silbersalz* ist in Wasser sowie Alkohol in der Wärme etwas löslich; es krystallisirt in feinen kurzen Nadeln. Die m-Benzylbenzoësäure läfst sich auch direct aus m-Benzyltoluol durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (1 : 3) erhalten und zwar neben der isomeren p-Benzylbenzoësäure sowie aufserdem p- und m-Benzoylbenzoësäure; endlich entsteht sie aus Monobrom-m-toluylsäure, wenn diese mit Benzol (der 8fachen Menge) und etwas Aluminiumchlorid gelinde erwärmt wird. Die Toluylsäure kann zu dem Zwecke durch Oxydation von Xylylchlorid aus rohem Xylol mittelst Salpetersäure dargestellt und kann später die m-Benzylbenzoësäure von der isomeren Paraverbindung durch das Baryumsalz getrennt werden.

R. Meldola (2) bespricht *aromatische Methanabkömmlinge.* Die technische Darstellung des *Viridins* (*Diphenylamingrüns*) durch Condensation von *Diphenylamin* mit *Benzylchlorid* und nachherige Oxydation beschreibt Er jetzt etwas detaillirter als früher (3). Das rohe Condensationsproduct ist ein Gemisch von

(1) Vgl. die bekannten Isomeren : JB. f. 1871, 612; f. 1875, 598 f. — (2) Chem. Soc. J. 41, 187. — (3) Vgl. JB. f. 1881, 396.

Di- und *Triphenylmethanderivaten.* Als das eigentlich Wirksame bei der Entstehung der *Leukobase* des Diphenylamingrüns sieht Er das im Handelsbenzylchlorid enthaltene Benzalchlorid an, ebenso wie dies für die Bildung der Malachitgrünleukobase aus Benzylchlorid und Dimethylanilin gilt. Die Reaction verläuft folgendermafsen : $C_6H_5-CHCl_2 + 2(C_6H_5-NH-C_6H_5) = C_6H_5-C\equiv[-C_6H_4-NH-C_6H_5, -C_6H_4-NH-C_6H_5, -H] + 2HCl$, entsprechend der Entstehung der Malachitgrünleukobase. Die Formel des reinen *Diphenylamingrünchlorhydrats* ist laut Analyse : $C_6H_5-\underline{C=[-C_6H_4-NH-C_6H_5, -C_6H_4-N}(Cl, H)-C_6H_5]$, die der freien Base *(Diphenyldiamidotriphenylcarbinol)* : $C_6H_5-C\equiv[-C_6H_4-NH-C_6H_5, -C_6H_4-NH-C_6H_5, -OH]$. Die Leukobase — *Diphenyldiamidotriphenylmethan* — wurde auch direct aus *Benzaldehyd*, sowie aus *Benzalchlorid* mit Diphenylamin und Chlorzink erhalten, analog der Malachit- oder Bittermandelölgrünleukobase. 1 Mol. *Benzotrichlorid* liefert mit Chlorzink und 2 Mol. Diphenylamin direct einen dem technischen Producte identischen Farbstoff [vgl. auch Döbner (1)]. Jedes Handelsbenzylchlorid giebt mit Diphenylamin und Chlorzink direct grünen Farbstoff, wie dies auch Döbner (2) mit Dimethylanilin beobachtet hatte, in Folge steten Benzotrichloridgehaltes. Auch mit *Benzoylchlorid* konnte der Farbstoff erhalten werden. Döbner (1) hatte ihn ferner durch Erhitzen von *Diamidotriphenylcarbinol* mit *salzs. Anilin* auf 180 bis 200° gewonnen. Die Salze der Diphenylamingrünbase sind in Alkohol löslich, in Wasser unlöslich. Die *Sulfosäuren* wurden etwas genauer untersucht als früher. Meldola stellt Constitutionsformeln für die Leukobase und die Farbbase des Viridins auf. Das *Diphenylaminblau* hält Er für *Triphenylpararosanilin.* — Auch andere secundäre Amine wie α- und *β-Naphtylphenylamin* liefern mit Benzotrichlorid und Chlorzink grüne Farbstoffe, welche den Viridinsulfosäuren ähnliche Sulfosäuren bilden. Ebenso verhalten sich *Methyl-* und *Aethyldiphenylamin.* — Diphenylmethan-

(1) Dieser JB. : aromatische Amine. — (2) JB. f. 1878, 452 f.

derivate: Bei der technischen Darstellung der Viridinleukobase entstand neben den Triphenylmethanderivaten in beträchtlicher Menge eine andere Substanz, die bei der Oxydation keinen Farbstoff gab. Sie konnte aus dem Oxydationsproducte durch Toluol extrahirt werden. Wahrscheinlich war hohe Temperatur die Ursache ihres Entstehens; übrigens resultirte aus gleichen Molekülen reinen Benzylchlorids und Diphenylamins mit Chlorzink auch bei niedriger Temperatur dasselbe Product. Es ist *Phenylamidodiphenylmethan*, $CH_2=[C_6H_5, -C_6H_4-NH-C_6H_5]$. Dasselbe ist weifs, amorph, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Eisessig, Alkohol und Aceton. Schmelzpunkt circa 89°. Von Derivaten wurden dargestellt eine *Sulfosäure* und deren Salze; ein Acetylderivat konnte nicht erhalten werden. Läfst man dagegen bei 110° auf 1 Mol. Diphenylamin 2 Mol. Benzylchlorid mit Chlorzink reagiren, so entsteht *Benzylphenylamidodiphenylmethan*, $C_6H_5-CH_2-C_6H_4N=[-C_7H_7, -C_6H_5]$. *Methyldiphenylamin* (1) und Benzylchlorid geben, mit Chlorzink behandelt, *Methylphenylamidodiphenylmethan*, $C_6H_5-CH_2-C_6H_4N=[-CH_3, -C_6H_5]$. *Salzs. Anilin* oder *Acetanilid* gaben mit Benzylchlorid und Chlorzink *Dibenzylamidodiphenylmethan*, $C_6H_5-CH_2-C_6H_4N=[-C_7H_7, -C_7H_7]$. Es wird demnach bei Einwirkung von Benzylchlorid auf Amine bei hoher Temperatur oder unter Mithülfe von Chlorzink Wasserstoff im aromatischen Kerne ersetzt. Enthält die Amidogruppe substituirbaren Wasserstoff oder andere Radicale, so findet auch hier Substitution statt, unter Bildung *substituirter Amidoderivate des Diphenylmethans*.

C. Friedel und J. M. Crafts (2) erinnern daran, dafs Sie (3) das *Triphenylmethan* aus *Chloroform, Benzol* und Chloraluminium früher als Schwarz (4) bereitet haben. Sie haben diesen Procefs jetzt näher studirt. Am günstigsten ist es, 1000 g Benzol mit 200 g Chloroform zu versetzen, 200 g Chloraluminium in 4 bis 5 Portionen hinzuzufügen und zuletzt zwei Stunden das Benzol siedend zu erhalten. Beim Erhitzen des Reactionsproducts

(1) Vgl. Meldola. JB. f. 1881, 396. — (2) Bull. soc. chim. [2] 37, 6. — (3) JB. f. 1877, 321. — (4) JB. f. 1881, 358 f.

auf 200° tritt eine Reaction unter starker Salzsäureentwicklung und schwacher Wasserbildung ein. Die fractionirte Destillation ergiebt etwa 40 g *Diphenylmethan*, 150 g Triphenylmethan und 50 g Rückstand. Die übrigen Producte sieden der Hauptmenge nach höher als Triphenylmethan. Die Entstehung des Diphenylmethans schreiben Sie zum grofsen Theile der Reaction von Triphenylmethan bei 200° auf das hypothetische Chlorid CHCl $(C_6H_5)_2$ von E. und O. Fischer (1) zu, wobei wohl auch Wasserstoff der Phenylgruppe angegriffen wird, unter Bildung nicht destillirbarer Producte. Die Eliminirung des Chlors aus dem Rohproducte vor der Destillation gelang nicht völlig. E. und O. Fischer schrieben einer Reduction obigen Chlorids durch Chloraluminium das Auftreten des Diphenylmethans zu. Friedel und Crafts haben bei den Chlorüren mit Chloraluminium stets den Ersatz des Chlors durch Phenyl oder eine analoge Gruppe beobachtet. Chloraluminium zersetzt (2) die Kohlenwasserstoffe, wobei analoge Producte entstehen, wie bei Reductionen. Triphenylmethan wird dadurch fast ganz in Benzol und einen asphaltartigen Kohlenwasserstoff zersetzt, der beim Destilliren nur Benzol liefert. 1 Theil Triphenylmethan, zehn Stunden lang unter 80° mit 7,5 Theilen Benzol und 1 Theil Chloraluminium gehalten, gab mehr als $^1/_3$ seines Gewichtes Diphenylmethan, ohne ganz zersetzt zu sein. Diesen Reactionen legen Sie den überwiegenden Theil der Schuld bei der Entstehung des Diphenylmethans bei.

E. Waas (3) erhielt bei der Einwirkung von *Dichloräthyläther* und Aluminiumchlorid auf *Benzol* nicht, wie erwartet, einen *Diphenyläthyläther*, sondern stets, neben Salzsäure und Chloräthyl, *Diphenyläthan*, $C_{14}H_{14}$, und einen Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$. Dieser ist ein röthliches, violett fluorescirendes Oel, über 360° siedend, unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether. Waas hält ihn für ein *Triphenyläthan*. Er hat die

(1) Chlorid des Diphenylmethans, JB. f. 1878, 478 f. — (2) Vgl. Friedel und Crafts, JB. f. 1878, 1166; Gustavson, JB. f. 1880, 381; f. 1881, 345 f. — (3) Ber. 1882, 1128.

Bildung desselben stufenweise verfolgt. *Dichloräther* lieferte mit Chloraluminium für sich, neben Salzsäure und Chloräthyl, *Monochloraldehyd*. Benzol und Schwefelsäure führten diesen in *Monochlordiphenyläthan* über, welches bei Reaction mit 1 Mol. Benzol und Chloraluminium obigen Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$ ergab.

W. Radulowitsch (1) hat über die Darstellung des *Wasserstoffhyperoxyds* mit Hülfe von *Terpentinöl* oder besser *Tereben* berichtet. Die Bestimmung des ersteren führt Er colorimetrisch mit Chromsäure aus. — C. F. Kingzett (2) bemerkt dazu, dafs diese Abhandlung nichts Neues (3) enthalte. Er selbst habe nach obiger Methode grofse Mengen Wasserstoffhyperoxyd technisch darstellen lassen. Die Methode zur Bestimmung des letzteren von Radulowitsch hält Er für unzuverlässig.

R. H. Parker (4) bespricht Eigenschaften, Krystallform (5) und Darstellung des *Terpentinölhydrats (Terpins)* nach der bekannten Methode (6) mit Hülfe von Salpetersäure und Alkohol (Methylalkohol).

Ad. Claus (7), R. Meyer (8) und W. Roser (9) discutiren *Naphtalinformeln* und deren Ableitung aus den Constitutionsformeln des *Benzols* von Claus, Ladenburg, Lothar Meyer (10) und der octaëdrischen Formel von R. Meyer (11). Claus befürwortet eine unsymmetrische, R. Meyer eine symmetrische Naphtalinformel.

Die Abhandlung von G. Lunge (12) über die Reinigung des *Rohnaphtalins* ist auch an anderer Stelle (13) erschienen.

(1) Ber. 1882, 1461 (Ausz.); Bull. soc. chim. [2] **38**, 377 (Corresp.). — (2) Chem. News **46**, 120. — (3) Vgl. Schönbein, JB. f. 1866, 101; Kingzett, JB. f. 1874, 188; f. 1877, 1178; f. 1878, 196. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 208. — (5) Vgl. Rammelsberg in Berzelius' JB. **25**, 606; List, JB. f. 1847 u. 1848, 725; Arzruni, JB. f. 1874, 150; Maskeleyne, JB. f. 1879, 567. — (6) Vgl. Berzelius' JB. **21**, 335; **27**, 440 (Wiggers); **22**, 298; **24**, 477; JB. f. 1849, 447 (Deville); JB. f. 1852, 622; f. 1855, 648 (Berthelot); f. 1878, 638; f. 1879, 567 (Tilden) u. s. w. — (7) Ber. 1882, 1408. — (8) Daselbst, 1826. — (9) Daselbst, 2348. — (10) L. Meyer, moderne Theorien der Chemie S. 262. — (11) Dieser JB. S. 407. — (12) JB. f. 1881, 364. — (13) Monit. scientif. [3] **12**, 287.

W. Smith und G. W. Davis (1) haben die von Smith (2) früher schon erwähnte Molekularverbindung von *Antimontrichlorid* mit *Naphtalin* untersucht. Ihre Zusammensetzung ist $3 SbCl_3 . 2 C_{10}H_8$.

A. Agrestini (3) erhielt beim Arbeiten nach Gräbe's (4) Vorschrift zur Darstellung von *Tetrahydronaphtalin* nicht dieses, sondern ein *Hexahydronaphtalin*, $C_{10}H_{14}$, eine farblose Flüssigkeit, die kein *Pikrat* bildet und leichter als Wasser ist, vom Siedepunkt 204 bis 205° (764 mm B.). Es ist wohl identisch mit dem Hexahydronaphtalin von Wreden und Znatowich (5). Beim Sulfuriren gab es zwei isomere *Disulfosäuren*, deren gemischte Kaliumsalze beim Schmelzen mit Kalihydrat *α-Naphtol* lieferten. 1 Mol. Brom erzeugte mit 1 Mol. Hexahydronaphtalin unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein schweres Oel, welches sich beim Erhitzen unter Entbindung von Bromwasserstoff zersetzte und beim Kochen mit alkoholischem Kali ein *Monobromdihydronaphtalin*, $C_{10}H_9Br$, lieferte.

A. Bleunard und G. Vrau (6) untersuchten näher (7) die Einwirkung von Jod auf *Naphtalin*. Beim Erhitzen von 30 Theilen Jod mit 70 Theilen Naphtalin auf 250° erhielten Sie drei Producte, zwei sauerstoffhaltige, jodfreie, in Benzol lösliche Körper, und einen total unlöslichen, sauerstofffreien, jodhaltigen, festen schwarzen Körper von der Zusammensetzung $C_{40}H_{23}J$ resp. $C_{40}H_{24}J$. Von den beiden jodfreien Producten war das eine eine schwere, in Aether leicht lösliche, röthliche Flüssigkeit, das andere ein in Aether sehr schwer lösliches, röthliches Pulver.

M. Hönig und F. Berger (8) sind zu besseren Resultaten als Schwarz (9) bezüglich der Einwirkung von Chloroform auf *Naphtalin* bei Gegenwart von Aluminiumchlorid gelangt. Für die Reaction bringt man 50 g Naphtalin mit etwa 20 ccm

(1) Chem. Soc. J. **41**, 411. — (2) JB. f. 1879, 367, 1063, 1070. — (3) Gazz. chim. ital. **12**, 495. — (4) JB. f. 1872, 355, 421. — (5) JB. f. 1876, 403. — (6) Compt. rend. **94**, 534. — (7) Vgl. Schützenberger, JB. f. 1872, 417. — (8) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **86**, 588. — (9) Siehe die JB. f. 1881, 353 erwähnte Abhandlung.

wasserfreien Chloroforms am Rückflufskühler zusammen, erwärmt bis zum Schmelzen des ersteren und trägt sodann in kleinen Antheilen das Aluminiumchlorid ein. Nach Beendigung der Einwirkung (1 bis $1^1/_2$ Stunden), die anfänglich unter lebhafter Entbindung von Salzsäure vor sich geht, wird das Rohproduct zur Zersetzung des Chloraluminiums mit siedendem Wasser zersetzt, die danach sich abscheidende pechartige Masse in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, nach der Filtration letzteres abdestillirt und das rückständige dunkelbraune Oel mit der Vorsicht destillirt, dafs anfangs bis 230° bei gewöhnlichem Druck (zur Entfernung des Naphtalins), später im luftverdünnten Raume fractionirt wird. Bei ungefähr 360° geht sodann eine rasch erstarrende canariengelbe Substanz über, welche nach häufig wiederholtem Umkrystallisiren aus Essigäther (sowie Entfernen des nach dem ersten Umkrystallisiren damit durchtränkten Oels durch heifsen Alkohol) weifse Blättchen vom Schmelzpunkt 189 bis 190° und der empirischen Formel $C_{14}H_{10}$ zeigt. Es scheint indefs, dafs diesem Körper ein höheres Molekulargewicht, als dieser Formel entsprechend (etwa das dreifache) zukommt (1).

H. E. Armstrong (2) theilt weitere (3) Untersuchungen über die *Substitutionsgesetze* in der *Naphtalinreihe* mit. Stallard erhielt bei Behandlung des *β-Naphtols* mit Schwefelsäure mehrere isomere Verbindungen. Arbeitet man nach Schäffer's (4) Vorgange mit 1 Theil β-Naphtol und 2 Theilen Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur, so entsteht eine schon von Schäffer beschriebene Sulfosäure, welche Armstrong *β-Naphtol-β-sulfosäure* nennt. Ihr Calciumsalz krystallisirt in glänzenden Schup-

(1) Vgl. Zeidler, Synanthren, JB. f. 1878, 399. — (2) Ber. 1882, 200; Armstrong belegt unterschiedlich von der namentlich in Deutschland üblichen ziemlich willkürlichen *Nomenclatur* alle nicht der Paraffinreihe angehörenden *Kohlenwasserstoffe* mit Namen, deren Endsilbe „ene resp. en" ist, alle *Alkohole*, *Carbinole* und *Phenole* mit solchen, deren Endsilbe „ol" ist. Benzol heifst also *Benzen*, Naphtalin *Naphtalen*. — (3) JB. f. 1881, 864 f. — (4) JB. f. 1869, 488.

pen. Nimmt man dagegen nur die theoretische Menge Schwefelsäure oder arbeitet man bei niedriger Temperatur, so entsteht keine β-Naphtol-β-sulfosäure, sondern das isomere *β-Naphtylsulfat* und eine *Monosulfosäure,* $C_{10}H_8SO_4$, die sich durch ihr Verhalten zu Brom und zu Salpetersäure scharf von der β-Naphtol-β-sulfosäure und vom β-Naphtylsulfat unterscheidet. Ihre Salze sind in Wasser leichter löslich, als die der β-Säure. Sulfurirt man bei mittlerer Temperatur, so entsteht ein Gemenge der Rumpff'schen (1) (α-)Sulfosäure mit der damit isomeren Schäffer'schen (β-)Sulfosäure. Das Kaliumsalz des β-Naphtylsulfats ist in Wasser sehr leicht löslich. Eindampfen mit Natriumhydrat zersetzt es. Kochen mit Salzsäure spaltet es glatt in β-Naphtol und saures schwefels. Kalium. Brom führt es in dasselbe *Monobrom-β-naphtol* (Schmelzpunkt 84°) über, das aus β-Naphtol direct entsteht. Beim Erwärmen mit 1 Mol. verdünnter Salpetersäure liefert es, ohne vorherige Bildung von Nitrosulfat, neben einem Harze Spuren des von Wallach und Wichelhaus (2) beschriebenen *Dinitro-β-Naphtols* (3). Bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid wurden neben einem Oel mit 32,3 Proc. Chlorgehalt Schuppen vom Schmelzpunkt 59° und dem Chlorgehalte des Monochlornaphtalins erhalten, es war also wohl *β-Chlornaphtalin* neben dem seither unbekannten *Dichlornaphtalin* (1 : 2) entstanden. Die Umwandlung des β-Naphtylsulfats in *β-Naphtochinon* durch Oxydation gelang nicht. — H. E. Armstrong und Graham (4) untersuchten die Einwirkung von Schwefelsäure und Sulfonylhydroxychlorid auf Naphtalin und dessen Derivate. Bei Einwirkung von 1 Mol. *Sulfonylhydroxychlorid,* $ClSO_2$–OH, auf 1 Mol. *β-Naphtol* in Schwefelkohlenstofflösung erhielten Sie ausschliefslich *β-Naphtylhydrosulfat,* $C_{10}H_7$–O–SO_3H, welches sich beim Erhitzen fast vollständig in die isomere *β-Naphtol-β-sulfosäure* umlagert. Bei Anwendung von 2 Mol. Chlorid entsteht wohl $C_{10}H_6(SO_3H)O$–SO_3H, das den beiden von Griefs (5) be-

(1) Deutsches Reichspatent, März 1882. — (2) JB. f. 1870, 562. — (3) *Nitroso-β-naphtol* gab bei gleicher Behandlung Dinitro-β-naphtol vom Schmelzpunkt 197°. — (4) Ber. 1882, 203. — (5) JB. f. 1880, 981.

schriebenen β-Naphtoldisulfosäuren isomer ist. Kochende Salzsäure zersetzt die Salze des Products nicht, Brom erzeugt die früher von Ihnen beschriebene Brom-β-naphtol-β-sulfosäure. — Dieselben (1) erhielten bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf *Naphtalin* bei 180° keine relativ so grofse Menge der sogenannten *β-Disulfosäure* wie Ebert und Merz (2), sonst wurden Deren Angaben als richtig befunden. Aus dem Product der Einwirkung bei 160° erhielten Sie neben der α- und β-Disulfosäure von Ebert und Merz noch eine dritte, deren Chlorid bei 125° schmilzt. Die Angaben von Clève (3) über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α- und β-Naphtalindisulfochlorid bestätigen Sie. In der α-Disulfosäure nehmen Sie jedenfalls eine, wahrscheinlich aber beide Sulfogruppen in der β-Stellung an. Aus dem bei 125° schmelzenden Disulfochlorid erhielten Sie mit Phosphorpentachlorid ein Product — wohl ein Dichlornaphtalin — vom Schmelzpunkt 59°.

Armstrong (4) fand, dafs die von Ihm früher (5) bei der Einwirkung von *Sulfonylhydroxychlorid* auf *Naphtalin* erhaltene *Disulfosäure* mit keiner der seither bekannten identisch ist. Ihr Sulfochlorid schmilzt bei 183°, es liefert mit Phosphorpentachlorid das γ-Dichlornaphtalin (Schmelzpunkt 107°). Die Säure entspricht also dem α-Dinitronaphtalin. — Armstrong nimmt für die *β-Naphtol-β-sulfosäure* die Constitution 2 : 3 an, auf Grund ihres Verhaltens gegen Brom. Das Brom-β-naphtol hat eine davon abweichende Constitution, denn beim Bromiren der β-Naphtol-β-sulfosäure entsteht dieselbe Monobrom-β-naphtol-β-sulfosäure, als beim Sulfuriren des Monobrom-β-naphtols mit Sulfonylhydroxychlorid. Das *Monobrom-β-naphtol*, das *Nitroso-β-naphtol*, das *β-Naphtochinon* und das *Amido-β-naphtol* sind 1 : 2 Derivate, wie das Chinon nach Liebermann (6).

A. Emmert und Fr. Reingruber (7) entdeckten in dem

(1) Ber. 1882, 204. — (2) JB. f. 1875, 647; f. 1876, 669, 673. — (3) JB. f. 1876, 405. — (4) Ber. 1882, 205. — (5) JB. f. 1871, 661. — (6) JB. f. 1881, 645 f. — (7) Ann. Chem. 211, 365.

zwischen dem Naphtalin und Acenaphten siedenden Theile (1) des *Steinkohlentheers* flüssige *Dimethylnaphtaline*, welche zwischen 250 und 270° siedeten. Das Dimethylnaphtalin von Cannizzaro und Carnelutti (2) und von Moro (3) konnte in gröfserer Menge nicht nachgewiesen werden.

G. Giovannozzi (4) berichtet Näheres über das *Dimethylnaphtalin* von G. Moro (5). Es ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, bei 265° unter theilweiser Zersetzung siedendes Oel vom spec. Gewicht 1,0157 (auf Wasser von + 4° bezogen), das bei — 18° flüssig bleibt. Mit überschüssigem Brom lieferte es aufser einem bei 145 bis 147° schmelzenden *Tribromdimethylnaphtalin* (vergl. Moro) ein *Additionsproduct*, $C_{12}H_{12}Br_{6}$, vom Schmelzpunkt 184°. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 120° entstand aus dem Dimethylnaphtalin eine *Monosulfosäure*, $C_{12}H_{11}SO_{3}$, deren Kaliumsalz beim Schmelzen mit Kali ein in Wasser lösliches Phenol lieferte.

Nach T. Leone (6) entsteht bei Einwirkung von *Bromamyl* und Natrium auf *α-Monobromnaphtalin* neben *Dinaphtyl* ein flüssiges *Amylnaphtalin*, leichter als Wasser, fast ohne Zersetzung bei 303° kochend. Das *Pikrat* schmilzt bei 85 bis 90° und ist citronengelb, während das Pikrat des Amylnaphtalins aus Lapachosäure von Paternò (7) orangeroth ist und bei 140 bis 141° schmilzt. Nach Paternò's Untersuchungen scheint Sein Amylnaphtalin das Radical des Gährungsamylalkohols zu enthalten.

Die Abhandlung von C. L. Jackson und J. F. White (8) über die Synthese des *Anthracens* und *Phenanthrens* aus o-Brombenzylbromid ist auch in ein anderes Journal (9) übergegangen.

(1) Vgl. Reingruber, JB. f. 1881, 365 f. — (2) JB. f. 1880, 1005. — (3) Daselbst. — (4) Gazz. chim. ital. **12**, 147. — (5) JB. f. 1880, 1005. — (6) Gazz. chim. ital. **12**, 209. — (7) Atti della R. Accademia dei Lincei **12**. Seduta degli 8. Gennaro 1882. — (8) JB. f. 1881, 368. — (9) Chem. News **46**, 44, 52.

Halogenderivate der Fettreihe.

P. van Romburgh (1) berichtete über die Umwandlung von organischen *Chloriden* in *Jodide* mit Hülfe von Jodcalcium. Auf die Weise wurden durch trockenes Jodcalcium bei 100° *Amylchlorid*, *Allylchlorid*, *Aethylenchlorür* und *Benzylchlorid* nach längerer oder kürzerer Zeit (4 bis 24 Stunden) in die entsprechenden Jodide verwandelt. Das so erhaltene *Aethylenjodür* besafs den von Aronstein und Kramps (2) angegebenen Schmelzpunkt.

H. Seamon (3) liefs bei verschiedenen Temperaturen Chlorwasserstoffgas, Chlorkalium und Chlorammonium auf *Tetrachlorkohlenstoff* reagiren, ohne dafs es Ihm gelang, entsprechende Verbindungen zu erhalten.

Yvon (4) empfiehlt zur Prüfung auf die Reinheit des *Chloroforms* zu anästhetischen Zwecken Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (1 Thl. $KMnO_4$, 10 Thle. durch Alkohol gereinigtes Kali, 250 Thle. Wasser), welche durch völlig reines Chloroform durchaus nicht verändert wird. Er hat in Folge dessen das Permanganat auch vortheilhafter Weise zur völligen *Reindarstellung* des Chloroforms verwendet, da dasselbe sämmtliche Verunreinigungen zerstört. Für ein gutes Chloroform genügen 10 g auf 1 kg des letzteren; zur Auflösung des Salzes nimmt man möglichst wenig Wasser, fügt 20 g Kalihydrat hinzu und läfst mehrere Tage hindurch event. unter Erneuerung des Gemisches stehen. Später wird das getrocknete Chloroform über ein Gemenge von Permanganat und Kalicarbonat destillirt. — Portes (5) bemerkt über die Anwendung des Yvon'schen Reagenses, dafs zwar einige Verunreinigungen des Chloroforms dadurch entdeckt würden, andere aber nicht und in Folge dessen die bekannten anderen Prüfungsmittel dadurch nicht in Wegfall kommen könnten.

(1) Rec. Trav. chim. **1**, 151. — (2) JB. f. 1880, 764. — (3) Chem. News **46**, 195. — (4) Monit. scientif. [3] **12**, 262. — (5) Daselbst [3] **12**, 268.

F. Beilstein und E. Wiegand (1) haben einige Reactionen des *Aethylenbromürs* studirt. Gleiche Mol. Silberoxyd und Aethylenbromür setzen sich bei Gegenwart von Wasser (6 Thle. auf 1 Thl. Bromür) am Rückflufskühler zu *Aldehyd* um. Diese Umsetzung ist deshalb sehr bemerkenswerth, weil während der ganzen Dauer des Versuchs kein Bromäthylen auftrat, aus welcher Bildung die des Aldehyds zu erklären gewesen wäre. — 111 Thle. Aethylenbromür, 82 Thle. Silbercarbonat und 360 Thle. Wasser lieferten nach mehrtägigem Digeriren bei 55° am Kühler *Glycol*. Bei Ausschlufs von Wasser und Gegenwart von Benzol scheint sich bei dieser Operation *Bromäthylcarbonat* $(C_2H_4Br)_2 . CO_3$ (?) zu bilden. — Silbersulfat wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Aethylenbromür nicht ein; fügt man dem Gemisch Benzol hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade, so löst sich in dem Benzol (das sich dabei schwarz färbt) ein Oel, welches sich nach dem Verdunsten und Reinigen aus Aether als *Bromäthylsulfat* $(CH_2Br-CH_2O)_2SO_2$ erwies. Dasselbe zeigt eine schwarze Farbe, löst sich in Wasser nicht, siedet nicht unzersetzt und zerfällt durch Kochen mit letzterem zunächst in *Bromäthylschwefelsäure* $(C_2H_4Br)HSO_4$, sodann in Schwefelsäure, Bromwasserstoff und Glycol. Diese Bromäthylschwefelsäure entsteht direct bei der gleichen Reaction, wenn man statt Benzol Wasser nimmt. Ihr *Baryumsalz* $(C_2H_4BrSO_4)_2Ba$ ist krystallinisch, löst sich leicht in Wasser und zerfällt mit diesem beim gelinden Erwärmen unter Bildung von Glycol und Baryumsulfat : $(C_2H_4BrSO_4)_2Ba + 4 H_2O = BaSO_4 + 2 C_2H_4(OH)_2 + H_2SO_4 + 2 HBr$ (2). Mit der von Wroblevsky (3) aus Aethylenbromür und rauchender Schwefelsäure erhaltenen ist die in Rede stehende Säure nicht identisch. Jene zerfällt nach Beilstein und Wiegand zwar auch derart, dafs Schwefelsäure sich abspaltet, doch konnte in dem Zersetzungsproduct die Gegenwart von Glycol nicht nachgewiesen werden. Vielleicht geht die Zersetzung (als Baryumsalz) nach folgendem Schema vor sich : $(C_2H_4BrSO_4)_2Ba = BaSO_4 + H_2SO_4 + 2 C_2H_3Br$ (?). —

(1) Ber. 1882, 1368. — (2) Die Ber. 1882, 1369 gegebene Gleichung ist unrichtig *(F.)*. — (3) JB. f. 1869, 347.

Aethylenchlorür und Silbersulfat wirken auch in Gegenwart von Wasser bei 100° nicht aufeinander, ebensowenig wie *Aethylenbromür*, Silbersulfit und Wasser bei 55°.

J. W. James (1) hat die Darstellung des flüssigen *Chlorbromäthylens (Aethylenchlorobromids)* nach Simpson (2) derart modificirt, dafs Er auf 200 g Brom 720 ccm (24 „fluid ounces") Salzsäure nahm, dieses Gemisch mit dem gleichen Vol. Wasser in einen Kolben gab, mit Eis bis zur Temperatur von 2° kühlte und nun Chlor einleitete, bis sämmtliches ungelöste Brom verschwunden war. Danach wird Aethylen eingeleitet und das erhaltene Oel nach dem Waschen mit alkalischem Wasser und Trocknen rectificirt. Man erhält auf diese Weise etwa 70 Proc. von zwischen 107 und 109° siedendem Chlorbromäthylen. Das aus diesem gewonnene *Aethylenchlorschwefelcyan (Aethylenchlorsulfocyanid)* (3) läfst sich durch Einwirkung von Natriumsulfit in *Schwefelcyanäthylsulfosäure (Sulfocyanäthylsulfonsäure)* verwandeln. Zu dem Ende werden 20 g des Sulfocyanids in einem Stöpselglase mit einer nicht zu concentrirten wässerigen Lösung von 20 g krystallisirtem schwefligs. Natrium zusammengebracht und unter häufigem Schütteln dem directen Sonnenlicht ausgesetzt. Nach anfänglich rosenrother nimmt die Masse später (nach einem Tage) eine dunkelbraune Färbung an; sie wird nach dem Abfiltriren mit Thierkohle geschüttelt, wieder abfiltrirt, mit wenig verdünnter Salzsäure versetzt, auf dem Wasserbade verdunstet, mit Wasser aufgenommen und zur Krystallisation gebracht. Auf die Weise hat man die verunreinigenden Salze abgeschieden und eine Lösung gewonnen, welche im Wesentlichen das *Natriumsalz* der neuen Sulfosäure : $C_2H_4(SCN, SO_3Na)$ einschliefst. — James hat auch neue Salze der *β-Monochloräthylsulfosäure* (4) dargestellt. Das *Kaliumsalz* krystallisirt in zarten wasserfreien Nadeln; das *Strontiumsalz* $(C_2H_4ClSO_3)_2Sr . 2 H_2O$ (mittelst des Carbonats bereitet) bildet gleichfalls Nadeln; das *Zinksalz* $(C_2H_4ClSO_3)_2Zn . 6 H_2O$, welches in verdünntem

(1) J. pr. Chem. [2] 26, 378. — (2) JB. f. 1878, 408. — (3) JB. f. 1879, 734. — (4) Daselbst.

Alkohol löslich ist, Blättchen; das *Kupfersalz* $(C_2H_4ClSO_3)_2Cu$. $4H_2O$ blaue, anscheinend trikline Tafeln. Letzteres verliert bei 100° 2 Mol. Krystallwasser, der Rest entweicht erst zwischen 120 und 125°. *β-Monochloräthylsulfonsäurechlorid* $C_2H_4SO_2Cl$ wurde ebenfalls erhalten und zwar aus dem Kalisalz der Säure (50 g) und Phosphorpentachlorid durch Destillation. Es siedet zwischen 200 und 203°. Mittelst Ammoniakgas in ätherischer Lösung entsteht daraus ein chlorfreies Oel. — *Aethylsulfosäurechlorid* gab indefs, wie ein besonderer Versuch lehrte, mittelst Ammoniak leicht das betreffende *Amid*, das aus ätherischer Lösung in langen glänzenden, bei 58° schmelzenden Prismen, die auch in Wasser und Alkohol löslich sind, krystallisirte.

A. Villiers (1) erhielt durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf *Aethylenbromür* im Gegensatz zu Kachler (2) der Hauptsache nach *Tetranitroäthylenbromür*, $C_2(NO_2)_4Br_2$. Man operirt derart, dafs gleiche Volume von Säure und Bromür zunächst erwärmt werden, bis, nachdem anfangs letzteres in der Salpetersäure sich gelöst hatte, sich zwei Schichten bilden, wobei sich reichlich salpetrige Dämpfe, Nitrosylbromid und Brom entbinden. Hiernach setzt man das Gefäfs vom Feuer und mäfsigt sodann die Reaction durch zeitweilige Kühlung; später destillirt man vorsichtig ab. Destillat und Rückstand werden vereinigt, mit Wasser gewaschen und aus dem hierin Unlöslichen wird das überschüssige Brom durch schweflige Säure entfernt. Darauf schüttelt man das unlösliche Oel mit grofsen Mengen Kalihydrat, wodurch das Tetranitroäthylenbromür in *Verbindung* mit diesem: $C_2(NO_2)_4Br_2 . 2KOH$ auskrystallisirt, unter Gelbfärbung der Masse. Hierdurch wird der neue Körper von dem unangegriffenen Aethylenbromür sowie etwas Nitroglycol geschieden und läfst sich jenes zu einer neuen Operation verwerthen. Das *Tetranitroäthylenbromür-Kalihydrat* kann man aus warmem Wasser umkrystallisiren, woraus es in zeisiggelben glänzenden Krystallen anschiefst, die bei 14° eine

(1) Compt. rend. 94, 1122; Bull. soc. chim. [2] 37, 451. — (2) JB. f. 1881, 375.

Dichte von 1,25 besitzen. In kaltem Wasser sind sie kaum, sowie nicht löslich in absolutem Alkohol und Aether; bei Einwirkung des Lichts werden sie braun, durch Erhitzen auf 140° (aber, wie es scheint, nicht durch Stofs) explodiren sie unter Entbindung nitroser Dämpfe und Hinterlassung eines Rückstandes von Bromkalium. Festes Kali giebt damit eine rothe Masse, Säuren setzen daraus das Tetranitroäthylen in Freiheit, welches eine unbeständige Flüssigkeit repräsentirt.

R. T. Plimpton (1) beschrieb einige *Halogenverbindungen des Acetylens*. — Ein *Chlorjodacetylen*, C_2H_2ClJ (2), erhielt Er mittelst Hindurchleiten von Acetylen durch eine Chlorjodlösung, welche auf die Weise bereitet war, dafs zunächst Chlor über Jod bis zur Verflüssigung des Productes geleitet, letzteres in 4 bis 5 Vol. Chlorwasserstoffsäure gelöst und weiter mit Chlor behandelt wurde, bis die Masse sich nicht mehr heller färbte. Nach der üblichen Reinigung und Rectification stellt das Chlorjodacetylen eine Flüssigkeit vor vom Siedepunkte 119° und dem spec. Gewicht 2,2298 bei 0°, welche am Lichte fleischfarben wird und nach Aethylenbromür riecht. — *Chlorbromacetylen*, C_2H_2ClBr, läfst sich nicht durch directe Vereinigung von Acetylen mit Chlorbrom darstellen, man mufs vielmehr, von Chlorjodacetylen ausgehend, dieses unter Wasser mit Brom (2 Atome auf 1 Mol. Chlorjodacetylen) zersetzen. Das abgeschiedene Jod wird sodann durch unterschwefligs. Natrium fortgenommen. Nach dem Chlorobromid destillirt bei der Fractionirung, und zwar oberhalb 200°, ein Körper von wahrscheinlich der Formel $C_2H_2ClBr_3$ (*Chlorbromacetylenbromür ?*), während aufserdem vielleicht noch die Verbindung $C_2H_2ClBr_2J$ auftritt. Das reine Chlorbromacetylen siedet zwischen 81 und 82° und ist eine Flüssigkeit von angenehmem ätherischem Geruch und dem spec. Gewicht 1,8157 bei 0°. Es ist isomer sowohl mit dem von Hugo Müller (3) als auch von Denzel (4) erhaltenen Körper und ist es hiernach wahrscheinlich, dafs es eine symmetrische

(1) Chem. Soc. J. 41, 391. — (2) Vgl. Gibson, JB. f. 1878, 412. — (3) JB. f. 1864, 482. — (4) α-Chlorbromäthylen, JB. f. 1878, 410.

Structur nach dem Schema CHCl=CHBr besitzt. — *Bromjodacetylen,* C_2H_2BrJ, kann man mittelst Durchleiten von Acetylen (unter häufigem Schütteln) durch eine wässerige Lösung von Jodbrom erhalten. Dieselbe wird aus Jod und Brom bereitet, welches letztere mit 4 bis 5 Vol. Wasser versetzt war, unter Erwärmen der Mischung. Nach der Einwirkung von Acetylen schüttelt man das Rohproduct mit unterschwefligs. Salz, destillirt im Wasserdampfstrom zunächst und rectificirt sodann. Das so gewonnene Bromacetylen siedet bei 150° (corrigirt) unter Zersetzung und besitzt das specifische Gewicht 2,750 bei 0° und 2,6272 bei 17,5°. Es ist farblos, erstarrt bei etwa 8°, wird am Lichte roth und scheint mit alkoholischem Natron sich zu Bromacetylen zu zersetzen.

L. Aronstein (1) hat in einer längeren Versuchsreihe constatirt, dafs die von Ihm (2) beobachtete Umwandlung von *Propylbromid* in *Isopropylbromid* selbst bei achttägiger Dauer des Versuchs (bei 280°) eine unvollständige sei. Zur Aufklärung dieser Thatsache führte Er eine Reihe von *Dampfdichte*bestimmungen von Propyl- sowohl als Isopropylbromid aus, welche zeigten, dafs nur bei 100° die Dichte dieser Körper eine normale sei, dafs aber von 113° an (Siedepunkt des Toluols) eine Dissociation eintrete. Er fand ferner, dafs Isopropylbromid bei gleicher Temperatur sich viel stärker als Propylbromid dissociirte. Schon aus diesem Grunde ist eine nahezu quantitative Ausbeute von Isopropylbromid aus Propylbromid nicht zu erwarten; es mufs indefs ferner in Anrechnung kommen, dafs die Dissociation sich (wie bekannt) allgemein mit der Zunahme des Drucks (bei höherer Temperatur im Rohr) verringert. — Andere Propylverbindungen *(Propylchlorid, Propylalkohol, Essigsäure-Propyläther)* können selbst auf 300° ohne Zersetzung längere Zeit hindurch erhitzt werden.

Die Abhandlung von P. van Romburgh (3) über *Dichlorpropylene,* $C_3H_4Cl_2$ *(β-Chlorallylchlorid),* ein neues *Trichlor-*

(1) Rec. Trav. chim. **1**, 134. — (2) JB. f. 1881, 383. — (3) JB. f. 1881, 383 f.

hydrin u. s. w. ist noch einmal ausführlich im „Bulletin de la société chimique de Paris“ (1) erschienen.

Nach F. Beilstein und E. Wiegand (2) wird gewöhnliches *Propylenbromür*, CH_3–CHBr–CH_2Br (29 g), durch Silberoxyd (34,1 g) und Wasser (200 g) auf dem Wasserbade sehr bald in *Propionaldehyd* unter Entstehung eines Silberspiegels verwandelt; Propylglycol konnte indefs nicht nachgewiesen werden. *Normalpropylenbromür*, CH_2Br–CH_2–CH_2Br (26 g), gab dagegen mit Silberoxyd (29,4 g) und Wasser (180 g) in analoger Weise eine aldehydartige Substanz in geringer Menge, die sich äufserlich als *Acroleïn* kennzeichnete; das Hauptproduct aber, welches nach der Destillation der mit Baryumcarbonat gesättigten Rohmasse in der Retorte verblieb, während das Acroleïn destillirte, bestand aus *Trimethylenglycol*, CH_2(OH)–CH_2–CH_2(OH) (3).

L. Henry (4) beobachtete, dafs durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf *α-Monochlorallylchlorid* (5), CH_2Cl–CCl=CH_2, sich zwei Verbindungen bildeten : symmetrisches *Dichloraceton*, CH_2Cl–CO–CH_2Cl und *Allylentetrachlorid* (6), CH_2Cl–CCl_2–CH_2Cl, vom Siedepunkt 164 bis 165°. Nach Ihm verläuft die Reaction in folgenden Phasen :

1 a) CH_2Cl-CCl=CH_2 + Cl(OH) = CH_2Cl-C[OH,Cl]-CH_2Cl;
1 b) CH_2Cl-C[OH,Cl]-CH_2Cl = CH_2Cl-CO-CH_2Cl + HCl;
2) CH_2Cl-CCl=CH_2 + Cl_2 = CH_2Cl-CCl_2-CH_2Cl.

Das Chlor in der Gleichung 2) müfste sich dann durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die unterchlorige Säure gebildet haben.

P. van Romburgh (7) erhielt *Monochlorallyljodid*, C_3H_4ClJ, als Er Allylidenchlorid mit einem Ueberschufs von Jodkalium 24 Stunden hindurch auf 100° erhitzte. Das Rohproduct wird wie üblich in Wasser gegossen und durch etwas

(1) Bull. soc. chim. [2] **37**, 98. — (2) Ber. 1882, 1496. — (3) JB. f. 1871, 408. — (4) Compt. rend. **94**, 1428. — (5) Epidichlorhydrin, JB. f. 1872, 333; vgl. Henry, diesen JB. : Alkohole der Fettreihe. — (6) JB. f. 1877, 611. — (7) Rec. Trav. chim. **1**, 233; vgl. P. van Romburgh, diesen JB. S. 433.

Kupferdrahtnetz von freiem Jod befreit. Der reine Körper siedet unter 760,4 mm nicht ohne Zersetzung bei 162° (corrigirt) und bildet im Uebrigen eine farblose, durchdringend riechende (an Allyljodid erinnernd) Flüssigkeit von sehr scharfem Geschmack. Das spec. Gewicht ist gleich 1,977 bei 15°; die *Dampfdichte* ergab bei dem Siedepunkt des Kresols die richtige Zahl (7,06 statt 7,01 für C_3H_4JCl). Der gleiche Körper entsteht bei Anwendung von Jodcalcium (1) an Stelle des Jodkaliums. In diesem Falle vollzieht sich die Reaction innerhalb drei Stunden in einem verschlossenen Rohr bei 100°. Dieses Chlorallylchlorid verbindet sich leicht mit *Quecksilber* zu einer in Alkohol leicht löslichen Substanz, aus welchem sie in kleinen weifsen Blättern krystallisirt, die an der Luft und am Lichte sehr rasch gelb werden. — Auf *β-Monochlorallylchlorid* (2) reagirt Jodcalcium sehr leicht bei 100°; man erhält nach einer vierstündigen Operation eine rothbraune Masse, welche man durch Wasser abscheiden und durch Kupfer entfärben kann. Nach der Fractionirung erwies sich das so gewonnene *β-Monochlorallyljodid* dem Siedepunkt (162° bei 765 mm Druck) und dem spec. Gewicht (1,97 bei 18°) nach als identisch mit dem oben abgehandelten Körper. Auch seine *Quecksilberverbindung* ist der obigen an Aussehen und Verhalten gleich. Verschieden von dieser Substanz scheint dagegen ein aus *α-Monochlorallylchlorid* (3) entstehendes *α-Monochlorallyljodid* zu sein, welches gleichfalls mittelst Jodcalcium (bei 100°) bereitet wurde. Im reinen Zustande erhielt Er es bis jetzt nicht. Es scheint unter ± 40 mm Druck bei 95° zu sieden und bei 15° das spec. Gewicht 1,913 zu besitzen. — β-Monochlorallyljodid giebt mit Kali *β-Monochlorallylalkohol* (4); α-Monochlorallyljodid bildet in gleicher Weise als auch mit Silberoxyd *α-Monochlorallylalkohol.* Letzterer ist eine farblose, schwach aromatisch rie-

(1) Dieser JB. S. 433. — (2) JB. f. 1881, 591. — (3) Dichlorglycid, JB. f. 1860, 460; Epidichlorhydrin, JB. f. 1872, 333; vgl. Henry, diesen JB: Alkohole der Fettreihe. — (4) Bull. soc. chim. [2] **36**, 557; in der JB. f. 1881, 383 (v. Romburgh) angeführten Abhandlung, wo Anm. (4) statt [2] **34** zu lesen ist [2] **36**.

chende Flüssigkeit vom Siedepunkt zwischen 136 und 140°, welche zum Unterschiede von der isomeren β-Verbindung die Haut nicht stark angreift (1). — Mit Silbernitrat reagirt α-Chlorallyljodid unter Bildung von *Salpetersäure-α-Monochlorallyläther*, einer schweren, fast farblosen, bei 140° siedenden Flüssigkeit. — Auf *Aethylidenchlorid* reagirt Jodcalcium nicht.

Nach P. van Romburgh (2) läfst sich das *Tribenzoïcin*, $CH_2C_7H_5O_2$-$CHC_7H_5O_2$-$CH_2C_7H_5O_2$ (3), einfacher und besser statt aus Trichlorhydrin aus *Tribromhydrin* bereiten. Dieses wird zu dem Ende mit dem doppelten seines Gewichts benzoës. Kalium auf 200° während zwölf Stunden erhitzt. Das Reactionsproduct wird mit kohlens. Kalium gewaschen, mit Aether aufgenommen, die Lösung verdunstet und der Rückstand nach dem Abpressen aus Alkohol umkrystallisirt.

Im Anschlufs an Seine (4) Untersuchungen über die Einwirkung des Chlors auf tertiären Butylalkohol hat d'Ottreppe de Bouvette (5) auch diejenige auf *tertiäres Butylchlorid* studirt. Im diffusen Tageslicht (am Rückflufskühler) erhält man *Pseudobutylenchlorür* (Siedepunkt 105 bis 107°) sowie die Verbindungen $C_4H_7Cl_3$ und $C_4H_5Cl_5$. Im Sonnenlichte entstehen wesentlich zwei Producte : eine Flüssigkeit, welche im luftverdünnten Raum gegen 115° siedet und die Formel $C_4H_4Cl_6$ besitzt, sowie ein fester Körper der Formel $C_4H_3Cl_7$, welcher indefs aus zwei Isomeren besteht. Das eine destillirt in der Barometerleere zwischen 125 und 135° und schmilzt von 34 bis 36°; das andere siedet (ebenfalls im luftleeren Raum) zwischen 135 und 145° und schmilzt bei 40 bis 42°. Das von Loidl (6) beschriebene Pentachlorbutylen liefs sich indefs unter den Producten nicht auffinden, doch ist es nach Bouvette möglich, dafs durch Destillation resp. Zersetzung der anfänglich gebildeten, oben erwähnten Substanz $C_4H_4Cl_6$ Pentachlorbutylen sich bildet.

(1) Vgl. Henry, diesen JB. : Alkohole der Fettreihe. — (2) Rec. Trav. chim. 1, 143. — (3) Dieser JB : Alkohole der Fettreihe. — (4) JB. f. 1881, 512. — (5) Belg. Acad. Bull. [3] 4, 359. — (6) JB. f. 1875, 276.

Halogenderivate der aromatischen Reihe.

O. v. Dumreicher (1) studirte die Einwirkung von *Aluminiumchlorid* auf einige Halogenderivate des Benzols. — *Monochlorbenzol* reagirt auch nach mehrtägigem Erhitzen auf 133° *nicht* mit Aluminiumchlorid; dagegen gelang es leicht, aus *Monobrombenzol* und dem Chlorid bei 100° nach acht- bis zwölfstündigem Erhitzen unter reichlicher Entbindung von Chlor- und Bromwasserstoff ein Gemenge von zwei *Dibrombenzolen* zu erhalten. Das Rohproduct reinigt man durch Destillation mit Wasserdampf und später Rectificiren. Auf die Weise geht neben Benzol und unverändertem Brombenzol eine zwischen 200 und 220° siedende Fraction über, aus der sich ein Oel vom Siedepunkte 215 bis 217° absondern liefs, welches bei längerem Stehen einen festen Körper abschied. Dieser erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol als *p-Dibrombenzol* (Schmelzpunkt 88°), während das rückständige Oel (Siedepunkt 217°) das isomere *flüssige Dibrombenzol* repräsentirte. — *Monojodbenzol* reagirt wesentlich anders mit Aluminiumchlorid, wie das Brombenzol. Es findet schon im Wasserbade bei 80° eine Reaction statt und zwar unter Abscheidung von Jod und Entbindung von Chlorwasserstoff; allein Jodwasserstoff tritt hierbei nicht auf. Die Hauptproducte sind aufserdem Benzol und *Dijodbenzol.* Diese Körper können in analoger Weise wie oben aus der Reactionsmasse abgeschieden werden. Das Dijodbenzol bestand wesentlich aus *p-Dijodbenzol,* doch waren auch Isomere beigemengt. — p-Dibrombenzol wird von Aluminiumchlorid nicht angegriffen. — Die obigen Reactionen deutet v. Dumreicher derart (2), dafs Er (für Brombenzol) das Auftreten von Chlorbrom annimmt : $Al_2Cl_6 + C_6H_5Br = BrCl + Al_2Cl_5 . C_6H_5$ und dieses von Neuem reagiren läfst : $C_6H_5Br + BrCl = C_6H_4Br_2 + HCl$, sowie endlich die Salzsäure mit der Chloraluminiumverbindung zur Wirkung bringt : $Al_2Cl_5(C_6H_5) + HCl = Al_2Cl_6 + C_6H_6$. Für die Bildung von Dijodbenzol nimmt Er

(1) Ber. 1882, 1866. — (2) Vgl. JB. f. 1880, 381 und f. 1881, 345.

an, dafs zwei Moleküle Jodbenzol sich in Benzol und Dijodbenzol spalten : $2\,C_6H_5J = C_6H_6 + C_6H_4J_2$.

Richard Meyer (1) bestätigte die Identität des von Kekulé (2) sowie Riche und Bérard (3) erhaltenen *Tetrabrombenzols*, für dessen Schmelzpunkt Jener 137° angab. Diese Eigenschaft fand Meyer zwar nicht bestätigt, sondern durch sorgfältige Wiederholung der betreffenden Angaben wurde von Ihm und H. Boner constatirt, dafs sowohl das aus Nitrobenzol erhaltene wie das aus p-Dibrombenzol gewonnene den gleichen Schmelzpunkt (174 bis 175°) besafs. Die Angabe von Kekulé führt Er auf einen Druckfehler (173° statt 137°) zurück.

Nach neueren (4) Mittheilungen von C. Willgerodt (5) erhält man aus *p-Monochlornitrobenzol* in reichlicherer Menge das *p-Mononitrophenetol*, wenn man folgendermafsen verfährt. Man erhitzt mit 100 ccm 96 procentigem Alkohol, die mit 50 ccm Wasser verdünnt wurden, 10 g p-Nitrochlorbenzol, nachdem man vorher in dem Alkoholgemisch 3,5 g Kaliumhydroxyd aufgelöst hat, und zwar am Rückflufskühler auf dem Wasserbade. Das Erhitzen wird zweckmäfsig 36 Stunden hindurch fortgesetzt, danach das Ganze mit Wasser völlig ausgefällt und die abgeschiedene Masse mit Wasserdämpfen einer fractionirten Destillation unterworfen. Hierdurch läfst sich das p-Nitrophenetol (welches später übergeht) von dem unangegriffenen Nitrochlorbenzol besser als wie durch fractionirte Krystallisation scheiden. Natürlich mufs später das gewonnene Nitrophenetol aus Alkohol umkrystallisirt werden. Im Destillirkolben hinterbleibt noch etwas (nicht flüchtiges) *Dichlorazoxybenzol* vom Schmelzpunkt 156° (6). — Auch *p-Mononitroanisol* (7) kann man ganz analog dem Nitrophenetol mittelst Methylalkohol erhalten. Man nimmt auf 100 ccm dieses Alkohols 50 ccm Wasser, 5 g p-Monochlornitrobenzol und 1,7 g Kaliumhydroxyd und kocht das Gemisch

(1) Ber. 1882, 46. — (2) JB. f. 1866, 556. — (3) JB. f. 1864, 523. — (4) Vgl. JB. f. 1881, 541. — (5) Ber. 1882, 1002. — (6) JB. f. 1872, 670. — (7) JB. f. 1874, 379.

drei bis vier Tage hindurch. Die Reindarstellung geschieht nach der oben angegebenen Methode.

P. Hepp (1) beobachtete bei Einwirkung von Jodkalium in alkoholischer Lösung auf *Pikrylchlorid* die Bildung von *Monojodtrinitrobenzol (Trinitrojodbenzol)*. Dieses stellt goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 164° dar. Beim Kochen mit Kalilauge liefert es Jodkalium und pikrins. Kalium.

A. Bernthsen und F. Bender (2) erhielten durch Addition von Bromwasserstoff an *Styrol* das seither noch nicht beschriebene *β-Bromäthylbenzol*, $C_6H_5-CH_2-CH_2Br$, eine Flüssigkeit vom spec. Gewichte 1,3108 bei 23°. Es liefert beim Erhitzen wieder Styrol und Bromwasserstoff. Das Bromatom ist leicht eliminirbar, z. B. durch Natrium. Bei der Destillation im Vacuum entstehen vorwiegend über 360° siedende bromfreie Kohlenwasserstoffe.

C. F. Mabery und F. C. Robinson (3) berichten über *o-Monojodbenzylbromid* und Derivate. Dasselbe wurde durch Einwirkung von Brom auf o-Jodtoluol bei nahe dem Siedepunkte dargestellt und liefs sich letzteres vortheilhaft aus o-Toluidin und Natriumnitrit bei 0° mittelst Schwefelsäure, beziehungsweise Zersetzen der entstandenen Diazoverbindung durch Jodwasserstoff erhalten. Aus 20° o-Toluidin entstanden 28 g o-Jodtoluol. Von diesem wurden für die Reaction 10 g mit dem gleichen Gewicht Brom bei 190 bis 200° am Rückflufskühler behandelt, so, dafs das Brom durch einen Tropftrichter eintrat. Nach der üblichen Waschung wurde danach das Rohproduct, das ein dickes, nicht erstarrendes Oel bildete, im Dampf von concentrirter Bromwasserstoffsäure destillirt, wonach das Destillat durch Abkühlen mit Schnee zum Erstarren zu bringen war. Das so erhaltene o-Jodbenzylbromid bildet nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn einen in heifsem Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht löslichen Körper, der aus Ligroïn in flachen langen Prismen anschiefst, bei 52 bis 53° schmilzt

(1) Ann. Chem. 215, 361. — (2) Ber. 1882, 1982. — (3) Am. Chem. J. 4, 101.

und in höherer Temperatur sublimirt. Die Verbindung wird durch verdünnte Salpetersäure anscheinend in o-Jodbenzoësäure verwandelt; mit alkoholischem Cyankalium wird ein Nitril gebildet, das mit rauchender Chlorwasserstoffsäure bei 125° eine Säure giebt, deren *Silbersalz* die Zusammensetzung für das Salz der *o-Monojodalphatoluylsäure*, $C_6H_4J{-}CH_2{-}COOH$, zeigt. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das o-Jodbenzylbromid erhielten Sie ein Oel, das nach dem Ausziehen mit Aether und Verdunsten an der Luft sich in ein Carbonat verwandelte, welches mit Salzsäure und Platinchlorid das *Platinsalz* der Formel $(C_7H_6J.NH_3)_2PtCl_6$ gab. Dieses zeigte nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol und Waschen mit Aether, in welchem es unlöslich ist, blafsgelbe mikroskopische Prismen, die auch in Wasser etwas löslich sind.

Analog der Bereitung von Glycol durch Zeller und Hüfner (1) hat J. Meunier (2) den *Benzylalkohol* dadurch vortheilhaft gewonnen, dafs Er *Benzylchlorid* in molekularen Verhältnissen mit Kaliumcarbonat und der acht- bis zehnfachen Menge Wasser am Rückflufskühler mehrere Stunden hindurch sieden liefs. — *Monochlorbenzylchlorid* (*Benzylenchlorid*) gab in analoger Weise mit Kaliumcarbonat behandelt *Benzaldehyd* zu zwei Drittel der theoretischen Menge.

U. Harhart (3) liefs reines, oxydfreies Kupfer in Pulverform im kochenden Wasserbade auf *Benzotrichlorid* reagiren und erhielt dadurch unter heftiger Reaction zwei isomere *Tolandichloride*, $C_{14}H_{10}Cl_2$. Das dunkle Rohproduct kocht man zur Reinigung mit Benzol aus, befreit die Lösung von letzterem, destillirt anfangs im luftverdünnten Raume und fractionirt danach bei gewöhnlichem Luftdruck. Hierbei werden wesentlich zwei Destillate erhalten, von resp. 210 bis 213° und 260 bis 280° siedend, die leicht erstarren und sodann aus Weingeist umkrystallisirt werden können. Der niedrig siedende Antheil gab danach Nadeln vom Schmelzpunkt 60°, der höher siedende

(1) JB. f. 1874, 322. — (2) Bull. soc. chim. [2] 38, 159. — (3) Ber. 1882, 898.

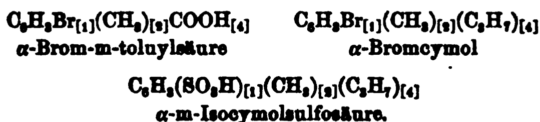
Blätter oder Prismen vom Schmelzpunkt 140°. Diese Tolandichloride sind offenbar identisch mit dem von Zinin (1), Limpricht und Schwanert (2), sowie Liebermann und Homeyer (3) erhaltenen Körpern. Durch Natriumamalgam geht das Gemisch der Isomeren in alkoholischer Lösung langsam in *Tolan* über, mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 170° in *Dibenzyl*. — Verdünnt man das Benzotrichlorid zunächst mit Benzol (2 Thle.) und erhitzt es sodann mit Kupferpulver auf dem Wasserbade, so erhält man *Tolantetrachlorid* vom Schmelzpunkt 163°.

L. Henniges (4) hat das *Tribrommesitylen* gemessen. Es ist triklin; a : b : c = 0,5798 : 1 : 0,4942; $\alpha = 83^\circ 19{,}5'$, $\beta = 111^\circ 58'$, $\gamma = 90^\circ 10'$. Beobachtete Formen: m = (110)∞P', n = $(1\bar{1}0)$∞'P, c = (001)0P, b = (010)∞P̌∞, o = $(11\bar{1})$P,, ω = $(1\bar{1}\bar{1})$,P. Die Krystalle sind dicktafelförmig bis kurzprismatisch oder verlängert bis nadelförmig nach der Verticalaxe. Häufig tritt Zwillingsbildung auf. Beobachtete Winkel: m : b = 110 : 010 = 63°32', n : b' = $1\bar{1}0 : 0\bar{1}0$ = 59°37½', n : c = $1\bar{1}0$: 001 = 67°29', c : b = 001 : 010 = 97°8', n : ω = $1\bar{1}0 : 1\bar{1}\bar{1}$ = 57°6½'. Ausgezeichnet spaltbar ist der Körper nach c (001).

W. Kelbe (5) hat die Reaction, nach welcher Er (6) aus *α-m-Isocymolsulfosäure* und Brom *α-Monobromcymol* erhielt, näher verfolgt. Danach zerlegt sich die Sulfosäure derart, dafs (bei Gegenwart von Wasser) freie Schwefelsäure und Bromwasserstoff entsteht. Man operirt zweckmäfsig bei 40°, wodurch sich das rohe Bromcymol (*α-Monobrom-m-Isocymol*) als Oel abscheidet, das mittelst schwefliger Säure von etwas beigemengtem Brom befreit und danach rectificirt werden kann. Ganz rein wurde der Körper noch nicht erhalten. In etwas verunreinigtem Zustande siedet er zwischen 233 und 235°, hat einen rosenartigen Geruch, löst sich in rauchender Schwefelsäure zu einer Sulfosäure auf und giebt mit rauchender Salpetersäure

(1) JB. f. 1871, 460. — (2) JB. f. 1871, 458 f. — (3) JB. f. 1879, 392. — (4) Zeitschr. Kryst. 7, 524 (Ausz.). — (5) Ber. 1882, 39. — (6) JB. f. 1881, 355.

α-Monobromnitrocymol, $C_{10}H_{12}Br(NO_2)$, welches aus heißem Petroleumäther in dicken langen rothgefärbten Nadeln krystallisirt. Das Bromcymol wird durch verdünnte Salpetersäure zu einer Säure oxydirt, welche bei 210,5° schmilst und wahrscheinlich mit der von Jacobsen (1) erhaltenen *γ-Monobrom-m-toluylsäure* identisch ist. Angenommen, dieſs wäre der Fall, so erhalten dadurch diese Säure, das Bromcymol und die Cymolsulfosäure (im Sinne der Benzolhypothese) folgende resp. Constitutionsformeln :


$C_6H_3Br_{[1]}(CH_3)_{[3]}COOH_{[4]}$ — α-Brom-m-toluylsäure

$C_6H_3Br_{[1]}(CH_3)_{[3]}(C_3H_7)_{[4]}$ — α-Bromcymol

$C_6H_3(SO_3H)_{[1]}(CH_3)_{[3]}(C_3H_7)_{[4]}$ — α-m-Isocymolsulfosäure.

Aus der schon beschriebenen (2) *Monobrom-α-m-Isocymolsulfosäure* läſst sich durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure ein neues Bromcymol : *β-Monobrom-m-Isocymol* bereiten. Dasselbe stellt eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit vor vom Siedepunkte 224 bis 225°, die übrigens durch rauchende Salpetersäure zunächst nicht, sondern erst nach 24 stündigem Hinstellen in eine Krystallmasse verwandelt wird, welche letztere indeſs aus einem *Monobromdinitrocymol* besteht. Dieses scheidet sich aus siedendem Petroleumäther in Form dicker, zu Warzen vereinigter Nadeln ab, die bei 55° schmelzen.

O. Widmann (3) hat aus theoretischen Gesichtspunkten die Reindarstellung des *α-Dichlornaphtalins* (4) von Neuem unternommen und ist dabei zur Ueberzeugung gekommen, daſs das aus Naphtalintetrachlorid durch Kali bereitete *α-Dichlornaphtalin* den Schmelzpunkt 38° besitzt und daſs das nicht völlig reine Product zwar ein Isomeres enthält, das aber kein β-Dichlornaphtalin ist, sondern einen neuen Körper : *ι-Dichlornaphtalin* vorstellt. Letzteres, welches aus den letzten Mutterlaugen (es wurden 20 Umkrystallisationen vorgenommen) abgeschieden wurde, krystallisirt aus Alkohol in dünnen rhombischen Blätt-

(1) JB. f. 1881, 786. — (2) Daselbst, 855. — (3) Ber. 1882, 2160. — (4) JB. f. 1877, 412.

chen vom Schmelzpunkt 120°, die in Wasser nicht löslich sind. Dieser Körper ist wahrscheinlich identisch mit einer der von Leeds und Everhart (1) aus Naphtalintetrachlorid erhaltenen Verbindungen. — Sowohl das völlig reine α- als das β-Dichlornaphtalin geben, wie früher (2) schon constatirt, das gleiche β-Dichlornaphtalintetrachlorid, welche Thatsache nach den herrschenden theoretischen Lehren über die Constitution des *Naphtalins* nicht gedeutet werden kann.

A. Claus und L. Spruck (3) haben die Oxydation des *Pentachlornaphtalins* (4) von Neuem in Angriff genommen, um zu untersuchen, ob die Ansicht Wreden's (5) richtig sei, wonach die nach Gräbe (4) dabei entstehende *Tetrachlorphtalsäure* durch eine secundäre Reaction aus anfänglich auftretender Monochlorphtalsäure gebildet werde. Selbst bei Anwendung unzureichender Mengen Salpetersäure fanden Sie Monochlorphtalsäure im Reactionsproduct niemals vor, wonach also zu schließen ist, daß die Tetrachlorphtalsäure wirklich als directes Oxydationsproduct zu gelten hat. Ausbeute höchstens 50 Proc. Letztere geht durch Natriumamalgam leicht in Phtalsäure über. — Rauchende Salpetersäure giebt mit Pentachlornaphtalin nach längerem Kochen (36 Stunden für 10 g Pentachlorid mit 150 g rauchender Salpetersäure) im Gegensatz zu den Angaben Gräbe's (4) keine Tetrachlorphtalsäure, sondern *Trichlornaphtochinon* in kleiner Menge, neben etwas Phtalsäure und einer chlorhaltigen Substanz. Das Trichlornaphtochinon scheidet sich aus Alkohol in gelben Nadeln ab, die nach der Sublimation bei 250° schmelzen. Die alkoholische Lösung scheidet durch Wasser einen bei 95° schmelzenden Körper ab, offenbar ein *Hydrat*, das durch Erhitzen für sich wieder in die ursprüngliche Verbindung zurückverwandelt wird. Letztere scheint sich ohne Aenderung ihrer Zusammensetzung, aber unter Rothfärbung in verdünntem, alkoholischem Natron zu lösen.

(1) JB. f. 1880, 477. — (2) JB. f. 1877, 406. — (3) Ber. 1882, 1401. — (4) Gräbe, JB. f. 1868, 477. — (5) In der JB. f. 1876, 408 erwähnten Abhandlung.

F. Canzoneri (1) stellte aus *Monobrom-β-naphtol* (2) ein *Dibromnaphtalin* $C_{10}H_6Br_2$ dar. Mit Phosphorpentabromid verläuft die Reaction nicht glatt, allein mit Phosphortribromid verlief sie befriedigend. Man erwärmt mit 15 g des letzteren 10 g Monobrom-β-naphtol vorsichtig (wobei sich viel Bromwasserstoff entbindet), giebt nach Beendigung der Reaction Wasser hinzu und scheidet auf die Weise neben einer weifsen, in fast allen Lösungsmitteln unlöslichen, phosphorhaltigen Substanz, ein gelbes Oel in geringer Menge aus, welches letztere nach einiger Zeit krystallisirt. Die Krystalle sind rohes Dibromnaphtalin. Man erhält davon bessere Ausbeuten, wenn man nach beendigter Reaction, statt Wasser hinzuzufügen, vorsichtig destillirt. Neben Phosphorbromür geht dann hauptsächlich ein gelblich gefärbtes Oel über, welches durch Abkühlen meist sehr bald, eventuell nach einer zweiten Destillation erstarrt. Das so erhaltene *Dibromnaphtalin* zeigt klinorhombische durchscheinende Prismen von lichtgelber Farbe und dem Schmelzpunkt 67 bis 68°, welche in Alkohol und namentlich Aether sich leicht lösen, aus welchem letzteren sie sich in grofsen farblosen Tafeln absetzen. Die Krystalle gehören dem monoklinen System an. Nach Messungen von Bucca ist Winkel P : M = 80° und der Rhombenwinkel der Basis P = 70° (Axenverhältnifs und Axenschiefe wurde nicht gemessen!). Spaltbarkeit leicht nach der Basis P. Mit rauchender Salpetersäure scheint dieses Dibromnaphtalin ein *Mononitroderivat* zu bilden; es ist vielleicht identisch mit dem α-β-Dibromnaphtalin (3). — Aufser dem Dibrom liefs sich auch noch ein *Monobromnaphtalin* aus dem obigen Destillate isoliren, welches als dickes gelbes Oel in die Vorlage kam. Es schmolz nach der Reinigung zwischen 55 und 60°, ist aber wahrscheinlich identisch mit dem von Liebermann und Palm (4) erhaltenen Körper (Schmelzpunkt 68°). — Canzoneri theilte ferner mit, dafs Er auch ein *Acetylderivat* (gelbe, gegen 215° unter 20 mm siedende Flüssigkeit) sowie ein

(1) Gazz. chim. ital. **12**, 424. — (2) Smith, JB. f. 1879, 548. — (3) JB. f. 1879, 375 (Meldola). — (4) JB. f. 1876, 403.

Nitrosoderivat (grüne, zwischen 64 und 65° schmelzende Krystalle) des Naphtalins erhalten habe.

E. Lellmann (1) berichtete über einige Derivate des Diphenyls. *Dibrommononitrodiphenyl*, $C_6H_4Br-C_6H_3Br(NO_2)$, wird aus Dibromdiphenyl (2) auf folgende Art gewonnen. Man löst letzteres in heifsem Eisessig, filtrirt nach dem Erkalten ab, versetzt die Lösung mit einem gleichen Volum Salpetersäure von 1,52 spec. Gewicht, fällt sodann mit Wasser, zieht das erhaltene Nitroproduct mit warmem (40 bis 50°) Alkohol aus und dampft die Lösung, welche das Dibrommononitrodiphenyl einschliefst (unangegriffenes Dibromdiphenyl bleibt zurück), zur Krystallisation ein. Der gewonnene gelbe Krystallbrei wird aus heifsem Alkohol umkrystallisirt, wonach man das reine Nitroderivat vom Schmelzpunkt 127° erhält, das sich leicht in Alkohol, leichter in Eisessig sowie Benzol löst. — *Dibromtrinitrodiphenyl*, $C_6H_3Br(NO_2)-C_6H_2Br(NO_2)_2$, kann man aus Dibromdiphenyl durch Auflösen in einem grofsen Ueberschufs der stärksten rauchenden Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,55 bereiten. Die Lösung wird 24 Stunden hindurch bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt, danach mit Wasser ausgefällt und das Gefällte aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält auf die Weise kleine, in Alkohol schwer, leichter in Benzol lösliche Nadeln, die bei 177° schmelzen. — *Dibromdiamidodibenzoyldiphenyl* (*Dibenzoyldiamidodibromdiphenyl*), $C_6H_3Br(NH-COC_6H_5)-C_6H_3Br(NH-COC_6H_5)$, bildet sich durch Einwirkung von überschüssigem Benzoylchlorid auf das durch Reduction von Dibromdinitrodiphenyl (3) entstehende *Dibromdiamidodiphenyl* (4). Man operirt bei 100°, wobei als Nebenproduct chlorwasserstoffs. Dibromdiamidodiphenyl entsteht. Das Rohproduct wird zur Entfernung des überschüssigen Benzoylchlorids mit Sodalösung behandelt, später mit kaltem Alkohol abgewaschen und der Rückstand aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Ueber die Eigenschaften dieses Körpers siehe diesen JB. S. 20.

(1) Ber. 1882, 2837. — (2) Fittig, JB. f. 1864, 521. — (3) Daselbst. — (4) Daselbst.

A. Fock (1) hat das *Isobromnitrodiphenyl* (2) gemessen. Es ist monoklin. a : b : c = 1,6410 : 1 : 0,6490; β = 87°8′. Beobachtete Formen : a = ∞P∞ (100), m = ∞P (110), c = 0P (001), o = +P ($\bar{1}$11). Es zeigt anscheinend hexagonale, kleine blafsgelbe Säulen. Beobachtete Winkel : m : m = (110) : (1$\bar{1}$0) = 117°12′, a : c = (100) : (001) = 87°8′, o : m = ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$10) = 52°44′. Eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Emil Fischer (3) erhielt *Tolandijodid* $C_{14}H_{10}J_2$, als Er ein trockenes Gemisch von Tolan und Jod bis zum Schmelzen des letzteren erhitzte. Die Schmelze wird zur Reinigung mit kaltem Chloroform ausgelaugt und der Rückstand aus viel siedendem Chloroform umkrystallisirt. Das so erhaltene Tolandijodid krystallisirt in rosa gefärbten Blättchen aus, die durch wiederholtes Umkrystallisiren völlig farblos zu erhalten sind. Der Körper ist in Alkohol sehr schwer, in heifsem Chloroform etwas leichter löslich, zerfällt in höherer Temperatur völlig in seine Componenten und wird von alkoholischem Ammoniak bei 100° glatt in den Kohlenwasserstoff zurückverwandelt.

Nitroverbindungen der Fettreihe.

Vict. Meyer (4) veröffentlichte eine rein theoretische Abhandlung über die Reduction (Ketinbildung) beziehungsweise Constitution der *Nitrosoacetone* (5). — In Gemeinschaft mit M. Ceresole (6) ist sodann Derselbe zur Ueberzeugung gelangt, dafs diese Körper gar keine Nitrosoverbindungen darstellen, sondern sogenannte Oximidoverbindungen, in welchen die Gruppe =N(OH) functionirt, so dafs hiernach dem *Nitrosoaceton* selbst die Formel CH_3–CO–CH=N(OH) zukäme. Um

(1) Zeitschr. Kryst. 7, 37. — (2) JB. f. 1874, 406. — (3) Ann. Chem. 211, 233. — (4) Ber. 1882, 1047. — (5) Vgl. JB. f. 1878, 429 und JB. f. 1881, 417. — (6) Ber. 1882, 3067.

diefs experimentell zu prüfen, lösten Sie in dem mit absolutem Alkohol versetzten Nitrosoaceton Natrium (1 At.) auf und kochten die erhaltene Flüssigkeit am Rückflufskühler mit Benzylchlorid. Sie erhielten hierbei einen Körper, der mit dem von Ceresole (1) beschriebenen *Nitrosobenzylaceton* nicht die geringste Aehnlichkeit besafs, sondern als wahrer Aether des Nitrosoacetons : *Nitrosoacetonbenzyläther* sich erwies. Zur Reindarstellung des letzteren destillirt man vom Rohproduct den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus, welcher nach dem Verdunsten eine Krystallmasse hinterläfst, die man aus schwach verdünntem Alkohol zweckmäfsig umkrystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle löst man zur völligen Reinigung in Ligroïn, kocht mit wenig Thierkohle und verdunstet das Filtrat, welches den neuen Benzyläther in Gestalt grofser farbloser Tafeln von angenehmem Blumengeruch hinterläfst. Dieselben schmelzen zwischen 45 und 46° (Nitrosobenzylaceton schmilzt bei 81°) und sind selbst beim Erwärmen nicht in Alkalien löslich, während Nitrosobenzylaceton darin sich leicht löst. Auch nach dem Auflösen in rauchender Salpetersäure geben sie zum Unterschiede von diesem mit Natron keine Rothfärbung. Der *Nitrosoacetonbenzyläther* hätte mithin die Constitutionsformel : $CH_3-CO-CH=N-O-C_7H_7$. — Körper, wie die Nitrosoacetone, welche durch Reduction keine Amidoverbindungen, sondern unter Verdichtung des Moleküls ketinartige Substanzen geben, würden somit nicht als wahre Nitroso-, sondern als *Isonitrosoverbindungen* zu bezeichnen sein. Zu diesen würden wahrscheinlich der Nitrosoacetessigäther sowie die Nitrosopropionsäure gehören.

Kissel (2) theilt mit, dafs die Ausbeute an *Nitroäthan* (3) bis auf 66 Proc. der theoretischen gesteigert werden könne, wenn man dem mit Eis abgekühlten Jodäthyl in kleinen Portionen unter Schütteln das Silbernitrit hinzufüge, statt umgekehrt zu verfahren. Später mufs man einen Tag lang hinstellen, ehe

(1) Dieser JB. : Acetessigsäuren. — (2) Ber. 1882, 1574 (Ausz.); Chem. Centr. 1882, 756 (Ausz.); Bull. soc. chim. [2] **38**, 551 (Corresp.). — (3) JB. f. 1872, 288.

man destillirt. Nach Ihm ist ferner die Bildung von Nitroäthan nicht begleitet vom Auftreten des Aethylnitrits, sondern eines *isomeren* Nitroäthans, welches wie das normale Metallderivate zu geben im Stande ist. Dieses Isomere siedet bei 29 bis 30° und gleicht im Uebrigen im Aussehen und Geruch ganz dem Salpetrigsäure-Aethyläther. Ebenso tritt nach Ihm als Nebenproduct bei der Bereitung des secundären Nitropropans ein *neues Isonitropropan* vom Siedepunkte 43 bis 44° auf. Sogenanntes Nitroäthan scheint *Acethydroxamsäure*, $CH_3CO-NH(OH)$ und scheinen überhaupt die sogenannten *Nitroverbindungen der Fettreihe* keine wahren Nitroverbindungen zu sein.

Derselbe (1) studirte die Einwirkung von *Benzoylchlorid* auf das Natriumderivat des *Nitroäthans*, welche derart vor sich geht, dafs unter Abscheidung von Chlornatrium der Hauptsache nach *Dibenzylhydroxamsäure* (2) gebildet wird. Diese scheidet sich nach der Behandlung des Rohproducts mit heifsem Benzol als feste Masse ab, während mit dieser durchtränkt sich noch aufserdem etwas *Diacethydroxamsäure*, $(CH_3CO)_2NOH$, als eine dicke braune Flüssigkeit vorfindet.

G. Chancel (3) hat Seine (4) Untersuchungen über die aus *Ketonen* durch Salpetersäure entstehenden sogenannten *alkylsalpetrigen Säuren*, besser *Dinitroverbindungen der Fettreihe*, fortgesetzt. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf normales *Capron* erhielt Er *amylsalpetrige Säure*, $C_4H_9-C(NO_2)_2H$, welche aus dem Kaliumsalz mittelst Salzsäure erhalten werden kann. Sie bildet eine farblose ölige Flüssigkeit, welche durch Reductionsmittel in normale Valeriansäure übergeht. Sie besitzt ein gröfseres spec. Gewicht als Wasser. Das *Kaliumsalz*, $C_4H_9-C(NO_2)_2K$, zeigt schöne glänzende Blättchen, welche mit Wasser leicht übersättigte Lösungen geben; das *Silbersalz*, $C_4H_9-C(NO_2)_2Ag$, ist weniger löslich, wie ersteres, dem es sonst gleicht. — *Butylsalpetrige Säure*, $C_3H_7-C(NO_2)_2H$, entsteht durch

(1) Bull. soc. chim. [2] **39**, 171 (Corresp.). — (2) JB. f. 1872, 739. — (3) Compt. rend. **94**, 399; J. pr. Chem. [2] **25**, 271 (Ausz.). — (4) JB. f. 1878, 691 f.

Einwirkung von Salpetersäure auf den unterhalb 175° destillirenden Theil des rohen Caprons (aus Gährungscapronsäure). Auch diese Säure wurde mittelst des Kaliumsalzes rein erhalten. Sie ist eine farblose Flüssigkeit, dichter als Wasser und geht bei der Reduction in normale Buttersäure über. Das *Kaliumsalz*, $C_3H_7-C(NO_2)_2K$, krystallisirt in gelben Prismen, das *Silbersalz*, $C_3H_7-C(NO_2)_2Ag$, läfst sich aus heifsem Wasser erhalten. — *Hexylsalpetrige Säure*, $C_5H_{11}-C(NO_2)_2H$, erhält man durch Einwirkung von Salpetersäure auf Methylönanthol (1) neben Capronsäure und Essigsäure. Der neue Körper gleicht physikalisch den Homologen durchaus; reducirende Agentien verwandeln ihn in normale Capronsäure. Das *Kaliumsalz*, $C_5H_{11}-C(NO_2)_2K$, sowie das *Silbersalz*, $C_5H_{11}-C(NO_2)_2Ag$, sind in kaltem Wasser wenig löslich und krystallisiren aus heifsem in schön gelb gefärbten Blättern. — Chancel macht bezüglich obiger und Seiner früheren Resultate noch besonders darauf aufmerksam, dafs nur die *normal* constituirten Ketone durch Salpetersäure in die entsprechenden einfachen Nitroderivate umgewandelt werden, während die mit isomeren Radicalen einer complicirteren Umwandlung unterliegen. Es kann hiernach diese Reaction zur Erkennung der *Ketone* dienen, sowie in Folge dessen zur Unterscheidung *primärer Alkohole* von den secundären und tertiären.

Nitroverbindungen der aromatischen Reihe.

P. Hepp (2) hat die *Trinitroderivate* des *Benzols* (3) und *Toluols* eingehend untersucht. Bei der schon früher von Ihm (4) besprochenen Darstellung von Trinitrobenzol aus *m-Dinitro-*

(1) JB. f. 1869, 374. — (2) Ann. Chem. 215, 344. — (3) Vgl. Kekulé, JB. f. 1866, 558; Meyer u. Stüber, JB. f. 1873, 693, 695; Salkowski u. Rehs, JB. f. 1874, 378. — (4) JB. f. 1876, 375.

benzol fand Er jetzt die Anwendung von Druck unnöthig. Das Trinitrobenzol ist in kleinen Mengen sublimirbar, bei raschem Erhitzen verpufft es. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure wurde *Triamidobenzolchlorhydrat* erhalten; es ist weifs, krystallinisch, in Wasser leicht löslich. Bei vorsichtiger Oxydation mit Ferricyankalium und Soda bildet dieses Trinitrobenzol glatt *Pikrinsäure*, wie Er (1) schon früher constatirt hatte. Beim *m-Dinitrobenzol* erfolgt die Oxydation bekanntlich (vgl. Hepp, daselbst (1)) sehr langsam; es bilden sich in geringer Menge *α*- und *β*-Dinitrophenol (2), also dieselben Producte, die auch beim Nitriren des Phenols entstehen. Von den Molekularverbindungen (3) des Trinitrobenzols mit *aromatischen Aminen*, wie *Anilin*, *Dimethylanilin*, *o-Toluidin*, *p-Toluidin*, *m-Phenylendiamin* — festen, krystallisirenden Verbindungen — enthalten die ersteren beiden auf 1 Mol. Trinitrobenzol 1 Mol. Amin, die anderen wurden nicht analysirt. *Pikramid* verhält sich Aminen gegenüber dem Trinitrobenzol gleich; Hepp hat die Untersuchungen von Mertens (4) über diesen Gegenstand erweitert. Beim Erwärmen mit wässerigen Alkalilösungen liefert das Trinitrobenzol neben salpetrigs. Salzen kein wohl charakterisirtes Product. Mit 2 Mol. Kalihydrat in alkoholischer Lösung entsteht in der Kälte ein nitrirtes Phenol. Mit Cyankalium wurde eine schwarzbraune *Säure* erhalten, deren Salze ebenso gefärbt waren. Trinitrobenzol weiter zu nitriren gelang nicht. Auch durch Einwirkung von *Silbernitrit* auf *Pikrylchlorid* konnte kein *höheres Nitrobenzol* (5) erhalten werden. — *p-Dinitrobenzol* liefs sich ebenfalls weiter nitriren, es entstand das Trinitrobenzol (1 : 2 : 4), denn das Product gab mit alkoholischem Ammoniak das *α*-Dinitranilin (1 : 2 : 4), mit Alkohol und Anilin das *Dinitrodiphenylamin* von Clemm (6) und von Willgerodt (7), mit Natronlauge gekocht *α-Dinitrophenol*. — *Trinitrotoluole* : Das

(1) JB. f. 1880, 495. — (2) Vgl. Hübner und Schneider; JB. f. 1872, 399. — (3) Vgl. Hepp, JB. f. 1878, 484. — (4) JB. f. 1878, 466. — (5) Vgl. auch Meyer und Stüber, JB. f. 1872, 287. — (6) JB. f. 1870, 523. — (7) JB. f. 1876, 692.

Wilbrand'sche (1) (vgl. auch Tiemann (2)) nennt Hepp *α-Trinitrotoluol* (Schmelzpunkt 82°). Es zeigt grofse Analogie mit dem Trinitrobenzol. Die Molekularverbindungen mit *Anilin* und *Dimethylanilin* wurden nochmals (3) dargestellt und beschrieben. Sie enthalten auf 1 Mol. α-Trinitrotoluol je 1 Mol. der Amine. Das von Beilstein und Kuhlberg (4) durch Nitriren Ihres γ-(m-)Nitrotoluols erhaltene sogenannte γ-Trinitrotoluol vom Schmelzpunkt 76 bis 80° hielten Diese selbst für ein Gemisch. Hepp erhielt wie früher (5) beim Nitriren von *m-Nitrotoluol* in der That zwei Trinitrotoluole. Für das schwerer lösliche vom Schmelzpunkt 104° behält Er den Namen *γ-Trinitrotoluol* bei, das andere vom Schmelzpunkt 112° nennt Er *β-Trinitrotoluol*. Die Krystallform des γ-Derivates wurde bereits von Friedländer (6) beschrieben. Mit aromatischen Basen bildet es nicht Additionsproducte, sondern es reagirt damit. Alkoholisches Ammoniak erzeugt damit *γ-Dinitrotoluidin* vom Schmelzpunkt 192 bis 193°. Mit Anilin bildet das γ-Trinitrotoluol in heifser Alkohollösung *γ-Dinitrotolylphenylamin* vom Schmelzpunkt 142°, orangefarbene Nadeln. Aufserdem entstand wahrscheinlich eine Diazoverbindung. Beim Erwärmen mit Natronlauge bildete das γ-Trinitrotoluol salpetrigs. Natrium, einen nicht näher zu bestimmenden dunkelbraunen Körper von sauren Eigenschaften und ein in Aether lösliches Oel, vielleicht ein Dinitrokresol. — Das β-Trinitrotoluol wurde von Vollhardt (7) krystallographisch untersucht. Es verhält sich gegen Ammoniak, Anilin und Natronlauge wie die γ-Modification. Das daraus mit alkoholischem Ammoniak erhaltene *β-Dinitrotoluidin* schmilzt bei 94°. Es ist viel löslicher als das entsprechende γ-Derivat. — An vorstehende Untersuchungen knüpft Hepp Betrachtungen über die Stellung der substituirenden Gruppen in den besprochenen Nitroderivaten. Letztere theilt Er in zwei Gruppen ein : 1) Trinitrobenzol, Pikramid und α-Trinitrotoluol, welche

(1) JB. f. 1863, 538; vgl. Mills, JB. f. 1875, 377. — (2) JB. f. 1870, 530. — (3) Vgl. Hepp, JB. f. 1878, 435. — (4) JB. f. 1869, 398. — (5) JB. f. 1880, 495. — (6) Vgl. JB. f. 1879, 396. — (7) Die einzelnen Daten der Untersuchung werden im nächsten JB. erscheinen. *(F.)*

mit Anilin Molekularverbindungen liefern, 2) *β-Trinitrobenzol*, aus p-Dinitrobenzol durch Nitriren dargestellt, β- und γ-Trinitrotoluol, in welchen durch NH_3 oder Anilin eine NO_2-Gruppe in die Amido- resp. Phenylamidogruppe umgewandelt wird. In der ersten Gruppe sind die NO_2-Gruppen in der gleichen Stellung, wie Er (1) und Friedländer (2) schon früher vermuthet hatten. Die Additionsfähigkeit der Trinitroderivate zu Basen scheint von der symmetrischen Stellung der NO_2-Gruppen in den Molekülen abzuhängen. Das Verhalten des β-Trinitrobenzols und des β- und γ-Trinitrotoluols zu Natronlauge, Ammoniak und Anilin stützt die Ansicht Laubenheimer's (3), dafs alle o-Dinitroverbindungen beim Kochen mit Natronlauge ein Phenol und salpetrigs. Natrium, bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak eine Amidoverbindung und salpetrigs. Ammonium liefern.

In einer weiteren Abhandlung bespricht P. Hepp (4) Additionsproducte von *Nitroderivaten* mit *Kohlenwasserstoffen*. Das *Trinitrobenzol* giebt mit Kohlenwasserstoffen analoge Additionsproducte wie die Pikrinsäure, ebenso das *m-* und *p-Dinitrobenzol*, das gewöhnliche *Dinitrotoluol* und die drei *Trinitrotoluole*. Sie wurden durch Zusammenbringen der Componenten in Benzol- oder Alkohollösung dargestellt. *Trinitrobenzol-Benzol*, $C_6H_3(NO_2)_3 . C_6H_6$, verwittert rasch unter Verlust des Benzols. — *Trinitrobenzol-Naphtalin*, $C_6H_3(NO_2)_3 . C_{10}H_8$, feine weifse Nadeln, verwittert gleichfalls leicht. — *Trinitrobenzol-Anthracen* ist eine rothe Verbindung. — *α-Trinitrotoluol-Benzol* konnte aus der Benzollösung des Nitrokörpers nicht gewonnen werden. — *α-Trinitrotoluol-Naphtalin*, $C_6H_2CH_3(NO_2)_3 . C_{10}H_8$, ähnelt der Trinitrobenzolverbindung. Es schmilzt bei 97 bis 98°. — *α-Trinitrotoluol-Anthracen* stellt rothe Nadeln dar. — *β-Trinitrotoluol-Naphtalin*, $C_6H_2CH_3(NO_2)_3 . C_{10}H_8$; gelblichweifse Nadeln vom Schmelzpunkte 100°. — *γ-Trinitrotoluol-Naphtalin*, $C_6H_2CH_3$

(1) JB. f. 1878, 434. — (2) JB. f. 1879, 394 f., 417. — (3) Vgl. JB. f. 1876, 379 f.; f. 1878, 433. — (4) Ann. Chem. **215**, 375; vgl. auch Hepp, JB. f. 1878, 434.

$(NO_2)_3 . C_{10}H_8$; feine gelblichweiſse Nadeln vom Schmelzpunkt 88 bis 89°. — *m-Dinitrobenzol-Naphtalin*, $C_6H_4(NO_2)_2 . C_{10}H_8$, verliert sehr bald Naphtalin und verwittert; es schmilzt bei 52 bis 53°. — *p-Dinitrobenzol-Naphtalin*, $C_6H_4(NO_2)_2 . C_{10}H_8$; feine weiſse Nadeln vom Schmelzpunkt 118 bis 119°. Da die entsprechende m-Verbindung in alkoholischer Lösung nicht entsteht, so kann man mit Hülfe dieser Reaction das *p-* vom *m-Dinitrobenzol* trennen. — *Dinitrotoluol-Naphtalin*, $C_6H_3(NO_2)_2CH_3 . C_{10}H_8$, gleicht der m-Dinitrobenzolverbindung vollkommen. Schmelzpunkt 60 bis 61°. — Auch das *α-Dinitrophenol* und das *o-Dinitrobenzol* scheinen sich mit Naphtalin zu addiren. Wie Hepp von Bantlin erfuhr, soll auch das eine der drei von Diesem (1) dargestellten *Dinitrophenole* eine Verbindung mit Naphtalin liefern. Nach Hepp thut dieſs das *β-Trinitrophenol* auch. — Mit *Mononitroverbindungen* konnte Er dagegen solche Producte nicht erhalten.

A. Laubenheimer (2) erhielt durch Kochen Seines *Monochlordinitrobenzols* (3) mit einer wässerigen Lösung von überschüssigem schwefligs. Natrium am Rückfluſskühler, während mehrerer Tage, eine rothe Flüssigkeit, aus welcher nach dem Erkalten eine Sulfosäure : *Monochlornitrobenzolsulfosäure* in Form des *Natriumsalzes* $C_6H_3Cl(NO_2)SO_3Na . 2 H_2O$ auskrystallisirt. Dieses fällt aus Alkohol in glänzenden flachen Nadeln, aus Wasser (durch welches man es mittelst Thierkohle reinigt) in glasglänzenden dünnen Prismen oder Nadeln aus. Es zeigt eine schwach röthlichgelbe Farbe, ist luftbeständig und verliert über Schwefelsäure 1 Mol. Wasser. 15,8 Thle. Wasser lösen davon 1 Thl. bei 5,3°; in Alkohol löst es sich schwieriger. Die wässerige Lösung des Salzes wird weder durch Chlorcalcium noch den üblichen Salzen der Schwermetalle gefällt. Durch Chlorbaryum scheiden sich langsam daraus prismatische Krystalle ab. Weder durch völlig, noch durch mäſsig concentrirte Schwefelsäure läſst sich die freie Sulfosäure aus dem Natriumsalz gewinnen; jene zersetzt es unter Entbindung rother Dämpfe,

(1) JB. f. 1878, 547. — (2) Ber. 1882, 597. — (3) JB. f. 1876, 376.

diese leistet nur eine partielle Umsetzung zu freier Säure. Erwärmt man das entwässerte Natriumsalz gelinde mit Phosphorpentachlorid und behandelt das mit Wasser übergossene Product mit Ammoniak, so entsteht *Monochlornitrobenzolsulfamid*, $C_6H_3Cl(NO_2)SO_2NH_2$. Man reinigt dasselbe durch Umkrystallisiren, anfangs aus Alkohol, später aus Wasser; aus jenem erscheint es in vierseitigen Blättchen, aus diesem in Nadeln. Es schmilzt bei 158 bis 159°, löst sich leicht in Alkohol, wenig in Wasser. Der (wie erwähnt, noch nicht im freien Zustande erhaltenen) *Monochlornitrobenzolsulfosäure* giebt Laubenheimer die Structurformel $C_6H_3Cl_{[1]}(SO_2OH)_{[3]}(NO_2)_{[4]}$.

H. Leymann (1) hat auf *Monochlor-α-dinitrobenzol* (*α-Dinitrochlorbenzol*) (2) verschiedene Körper wirken lassen (3). Mit 10 procentiger alkoholischer *Trimethylamin*lösung reagirt dasselbe leicht bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von *Dinitrodimethylanilin*, $C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)_2$, gelbe Krystalle, die in Alkohol schwer löslich sind und nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 78° schmelzen. In Chloroform ist die Verbindung leicht, weniger in Aether löslich. Digerirt man sie in Eisessig mit Brom (1 Mol.) bei 100°, so erhält man kein Bromderivat, sondern *Dinitromonomethylanilin*, $C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)_2$ (wahrscheinlich unter Abspaltung von Methylenbromür), gleichfalls ein gelber Körper, der bei 178° schmilzt. Erst bei fortgesetztem Behandeln mit Brom erhält man unter völliger Abspaltung des Methyls *Monobromdinitroanilin* vom Schmelzpunkt 153 bis 154°. Das Dinitromonomethylanilin liefs sich auch direct aus Monochlor-α-dinitrobenzol mit der entsprechenden Menge Monomethylanilin durch Erhitzen im Rohr bei 100° erhalten. — *Dimethylanilin* (2 Mol.) reagirt mit Monochlor-α-dinitrobenzol (1 Mol.) unter Zusatz von Chlorzink beim Erwärmen sehr heftig; man erhält wesentlich *Dinitromethyldiphenylamin*, $C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3, C_6H_5)$. Dasselbe wird aus dem Rohproduct durch Eingiefsen in Wasser, Kochen damit unter Zusatz von

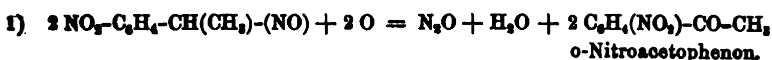
(1) Ber. 1882, 1233. — (2) JB. f. 1868, 342; f. 1870, 541. — (3) Vgl. Willgrodt, JB. f. 1876, 692: f. 1877, 450, 470; f. 1878, 432.

Salzsäure, Abwaschen mit Alkohol, Behandeln in essigs. Lösung mit Kohle und endlich Versetzen des Filtrats mit Wasser bis zur Trübung rein erhalten. Es bildet rothbraune Nadeln oder goldglänzende Schuppen, die bei 167° schmelzen. Durch alkoholisches Kali werden sie unter Entstehung von Methylanilin (übrigens nur durch den Geruch und die Flüchtigkeit erwiesen! *F.)* zerlegt. — Auch *Monomethylanilin* wirkt unter Erwärmen bei Gegenwart von Chlorzink auf Monochlor-α-dinitrobenzol ein und zwar unter Entstehung des oben abgehandelten Dinitromethyldiphenylamins; *o-Toluidin* giebt damit eine *isomere*, bei 101 bis 102° schmelzende Verbindung der Formel $C_6H_3(NO_2)_2NHC_7H_7$. Auf das Dinitromethyldiphenylamin wirkt Brom unter Bildung von *Dibromdinitromethyldiphenylamin* (Schmelzpunkt 194°) ein. Dasselbe zeigt viereckige Tafeln. — Mit *Toluylendiamin* (Schmelzpunkt 99°) reagirt Monochlor-α-dinitrobenzol bei Gegenwart von Chlorzink sowie in erwärmter alkoholischer Lösung derart, dafs *Dinitrophenyltoluylendiamin*, $C_6H_3(NO_2)_2\text{–}NH(C_7H_6NH_2)$, entsteht. Dasselbe scheidet sich in rothen Täfelchen aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 184° schmelzen; mit Ameisensäure bildet es eine *Formylverbindung* der Zusammensetzung $C_7H_6=[NHCOH, NHC_6H_3(NO_2)_2]$ vom Schmelzpunkt 157°, mit Essigsäure eine analoge *Acetylverbindung*, $C_7H_6=[NHCOCH_3, NHC_6H_3(NO_2)_2]$, vom Schmelzpunkt 163 bis 164°. — *m-Phenylendiamin* endlich giebt beim Erhitzen in alkoholischer Lösung mit Monochlor-α-dinitrobenzol *Dinitrophenyl-phenylendiamin*, $C_6H_4=[NH_2, NHC_6H_3(NO_2)_2]$, einen bei 172° schmelzenden Körper. — Im Anschlufs hieran ist zu erwähnen, dafs *p-Monochlornitrobenzol* mit alkoholischem Trimethylamin im Rohr bei 180° *Mononitro-p-dimethylanilin* (1) bildet.

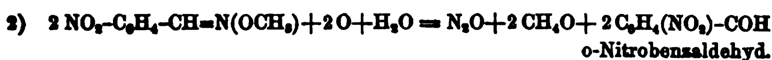
S. Gabriel (2) hat das von Ihm und Meyer (3) beschriebene *Nitrosomethyl-o-nitrobenzol* einer erneuerten Untersuchung unterzogen und zwar zur Entscheidung der Frage, ob wirklich

(1) Wurster, JB. f. 1879, 424. — (2) Ber. 1882, 3057. — (3) JB. f. 1881, 783.

der Körper die einwerthige Gruppe $-N=O$ enthalte, oder vielleicht die zweiwerthige $=N(OH)$. Zu dem Ende wurde zunächst die Methylverbindung desselben, das so benannte Nitrosoäthyl-o-nitrobenzol (1) der Oxydation (mit Permanganat, Eisenchlorid wirkte nicht) unterworfen. Diese lieferte indeſs nachweislich nur o-Nitrobenzoësäure, wodurch es unentschieden blieb, ob sich vorher o-Nitroacetophenon (bei Vorhandensein der Nitrogruppe) oder o-Nitrobenzaldehyd gebildet hatte :



1) $2\,NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH(CH_3)\text{-}(NO) + 2\,O = N_2O + H_2O + 2\,C_6H_4(NO_2)\text{-}CO\text{-}CH_3$
o-Nitroacetophenon.



2) $2\,NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH{=}N(OCH_3) + 2\,O + H_2O = N_2O + 2\,CH_4O + 2\,C_6H_4(NO_2)\text{-}COH$
o-Nitrobenzaldehyd.

Auch entschied das Verhalten des Nitrosoäthyl-o-nitrobenzols gegen rauchende Salzsäure (im Rohr bei 150^0) nicht definitiv. Es entstand ein mit grüner Flamme brennendes Gas (Chlormethyl?) und daneben o-Nitrobenzoësäure. Es wurde in Folge dessen versucht, durch Synthese zum Ziele zu gelangen. Zu dem Zwecke löste Gabriel Hydroxylaminchlorhydrat (7 g) in Wasser auf, versetzte mit Soda (5,5 g) und gab zur klaren Flüssigkeit eine Auflösung von (15 g) *o-Nitrobenzaldehyd* in so viel Alkohol, daſs die Mischung klar blieb. Nach 24stündigem Stehen fällt man das Reactionsgemisch mit Wasser, filtrirt die allmählich erscheinenden Nadeln ab (aus der Mutterlauge lassen sich durch Aether noch weitere Mengen davon gewinnen) und krystallisirt diese aus Wasser um. Sie erwiesen sich als *Nitrosomethyl-o-nitrobenzol*, wodurch im obigen Sinne für die Constitution des letzteren nach der Formel $(NO_2)C_6H_4\text{-}CH{=}N(OH)$ entschieden ist. Hiernach wäre es als *o-Mononitrobenzylaldoxim* anzusprechen. Diese synthetische Verbindung geht gleichfalls durch Jodmethyl und Kalihydrat (1) in die Methylverbindung, das so benannte Nitrosoäthyl-o-nitrobenzol, über, dem somit die entsprechende *Constitution* $(NO_2)C_6H_4\text{-}CH{=}N(OCH_3)$ zukäme. — Auch *m-Nitrobenzaldehyd* reagirt dem Orthoderivat analog

(1) JB. f. 1881, 783.

mit Hydroxylamin in der oben bezeichneten Weise. Man erhält dadurch das beschriebene (1) *Nitrosomethyl-m-nitrobenzol*, welches in Folge dessen als *m-Mononitrobenzylaldoxim*, $(NO_2)C_6H_4-CH=N(OH)$, zu bezeichnen wäre. Dasselbe (1 g) kann durch Kali (0,8 g) und Jodmethyl (1 g) in Methylalkohol (4 g) mittelst Erhitzen im Rohr während einer Stunde bei 100° in das Methylderivat : *Methyl-m-Mononitrobenzylaldoxim*, $(NO_2)C_6H_4-CH=N(OCH_3)$, verwandelt werden. Aus dem Rohproduct vertreibt man auf dem Wasserbade das überschüssige Jodmethyl sowie den Methylalkohol, fügt einige Tropfen Natriumsulfitlösung hinzu und destillirt sodann im Wasserdampfstrome. Die Oeltropfen des Destillats erstarren sehr bald zu feinen Kryställchen, die man zweckmäfsig aus einem warmen Gemisch gleicher Volume Alkohol und Wasser umkrystallisirt. Man erhält sodann farblose flache Nadeln vom Schmelzpunkt 63 bis 63,5°, die in den üblichen Lösungsmitteln leicht, in Petroleumäther etwas weniger leicht, in Alkali nicht löslich sind. Durch Salzsäure zerfallen sie bei 160 bis 170° unter Bildung von Chlormethyl in m-Nitrobenzoësäure. — Eine mit dem Methyl-m-Mononitrobenzaldoxim isomere Substanz gewinnt man durch Einwirkung von chlorwasserstoffs. Hydroxylamin auf *m-Mononitroacetophon* (2) zu gleichen Molekülen bei Gegenwart von Soda in übrigens derselben Weise, wie oben für die Bereitung von o-Mononitrobenzylaldoxim angegeben ist. Der neue Körper läfst sich aus siedendem Wasser in Form feiner, verfilzter, zwischen 131 und 132° schmelzender Nadeln umkrystallisiren, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und auch in Natronlauge löslich sind; beim anhaltenden Kochen mit Salzsäure bildet er m-Nitroacetophenon zurück. Seiner Bildungsweise nach besitzt er die Constitution : $(NO_2)C_6H_4, -C(=NOH, -CH_3)$, und würde demzufolge hiernach als *m-Mononitrophenylmethylacetoxim* zu bezeichnen sein. Letzteres kann in methylalkoholischer Lösung durch Jodmethyl und Kalihydrat, und zwar mittelst Digestion während einer Stunde bei 100°, in ein *Methylderivat* $(NO_2)C_6H_4-$

(1) Dieser JB. : Gabriel, Phenylessigsäure. — (2) JB. f. 1877, 631.

$C(=NOCH_3, -CH_3)$ verwandelt werden. Dasselbe läfst sich ganz analog dem Methyl-m-Mononitrobenzylaldoxim rein darstellen, da es mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Es krystallisirt in Nadeln von 63 bis 64° Schmelzpunkt, die wenig in kaltem Alkohol und Petroleumäther, in anderen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Nach F. Barner (1) krystallisirt die von Jannasch und Stünkel (2) dargestellte *Molekülverbindung* von *α- und β-Dinitro-p-xylol* rhombisch (sphenoïdisch-hemiëdrisch). Axenverhältnifs a : b : c = 0,69649 : 1 : 1,06850. Formen ∞P, + P/2, — P/2, 0P, einmal auch $^1/_3$ P/2. Winkel ∞P : ∞P = 110°17′12″, ∞P : + P/2 = 151°51′30″. Eine vollkommene Spaltbarkeit geht parallel der Basis. Die Krystalle sind in zwei verschiedenen Modificationen ausgebildet und zwar erscheint das eine Mal die Säule mit dem positiven, das andere Mal mit dem negativen Sphenoïd. Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zum Hauptschnitt ac. Der scheinbare Axenwinkel, in Luft gemessen, beträgt für Li-Licht 32°31′, für Na-Licht 38°36,5′, für Tl-Licht 43°12′. Sehr starke Dispersion, $\rho < r$; die Doppelbrechung ist mäfsig stark, die erste Mittellinie negativ. — Gegenüber Calderon (3) fand Derselbe, dafs das monokline *Dinitro-p-xylol* vom Schmelzpunkt 93° (nach dem Umkrystallisiren aus Benzol) folgende krystallographische Daten zeigt Axenverhältnifs a : b : c = 0,869502 : 1 : 0,63818; $\beta = 81°14'52''$. Beobachtete Formen ∞P, — P$\bar{\infty}$, P$\grave{\infty}$, ∞P$\bar{\infty}$, ∞P$\grave{\infty}$, P, ∞P$\grave{2}$. Winkel ∞P : ∞P = 81°21′, ∞P : — P$\bar{\infty}$ = 120°25′, P$\grave{\infty}$: P$\grave{\infty}$ = 115°31′. Die Krystalle sind meistens nach den Flächen der Prismenzone säulenförmig, weniger häufig nach dem negativen Orthodoma tafelförmig ausgebildet. Eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zum klinodiagonalen Hauptschnitt. Dispersion $\rho < v$. Die über der ersten Linie positive Doppelbrechung ist sehr energisch. Der scheinbare optische Axenwinkel um die erste Mittellinie beträgt in Luft : für Li-Licht 106°56′, für Na-Licht 105°8′, für

(1) Ber. 1882, 2802. — (2) JB. f. 1881, 399. — (3) JB. f. 1880, 370.

Tl-Licht 103°45'. — P. Jannasch (1) bemerkt dazu, dafs für das *Umkrystallisiren* vorerwähnter Körper Benzol das geeignete Mittel sei.

E. Wroblewsky (2) erhielt bei der Oxydation des sogenannten symmetrischen *Mononitroxylols* $C_6H_3CH_{3[1]}CH_{3[3]}NO_{2[5]}$ durch ein Chromsäuregemisch (44 Thle. $K_2Cr_2O_7$, 55 Thle. H_2SO_4, 2 Vol. Wasser auf 10 Thle. Substanz) *Mononitroïsophtalsäure*.

V. Merz und W. Weith (3) brachten in einer längeren Abhandlung Untersuchungen über *Nitroderivate des Naphtalins* und seiner Abkömmlinge. Läfst man *Monobromnaphtalin* unter Abkühlen langsam in die vierfache Menge concentrirter Salpetersäure fliefsen, so bilden sich zwei *isomere Monobromdinitronaphtaline,* $C_{10}H_5(NO_2)_2Br$; die rohe Abscheidung, welche nach vier bis acht Tagen aus dem Reactionsgemisch erfolgt, kann man zunächst aus Alkohol umkrystallisiren; später mufs man sie indefs zur Trennung der Isomeren mit Aceton behandeln. Aus diesem scheiden sich anfangs honiggelbe Tafeln vom Schmelzpunkt 143°, danach büschelförmig vereinigte weifse atlasglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 170,5° aus. Letztere wurden mit α-, die Tafeln mit *β-Monobromdinitronaphtalin* bezeichnet; auch aus Benzol krystallisirt letztere Verbindung in Tafeln, jene in Nadeln. Durch Soda oder Natron werden beide, selbst beim Kochen, nicht angegriffen. Erwärmt man das α-Bromdinitronaphtalin mit dem 16fachen Gewicht Salpeterschwefelsäure auf ungefähr 90°, so erhält man *α-Monobromtetranitronaphtalin,* $C_{10}H_3(NO_2)_4Br$. Das Rohproduct mufs zur Beseitigung einer Schmiere mit Eisessig zerrührt und 1 bis 2 Stunden hingestellt, sodann abgesaugt werden. Später kann aus Benzol umkrystallisirt werden. Man erhält auf die Weise die Substanz in büschelförmig vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 189 bis 189,5°, die sich in 27 Thln. Benzol lösen. Dieses Bromtetranitronaphtalin geht durch Kochen mit überschüssiger

(1) Ber. 1882, 2304. — (2) Ber. 1882, 1022. — (3) Ber. 1882, 2708 bis 2731.

Sodalösung in *α-Tetranitronaphtol*, $C_{10}H_3(NO_2)_4OH$, über, das aus dem Natriumsalz ausgefällt und aus Eisessig umkrystallisirt werden kann. Danach zeigt es gelbliche glänzende Flitter oder verflachte Nadeln, die bei 180° schmelzen, bei 18° sich in 220 Thln. Benzol lösen und auf Platinblech unter schwacher Verpuffung verbrennen. Das *Natriumsalz* (+ 2 H_2O) zeigt rothgelbe Schüppchen, die sich bei 19° in 94 Thln. Wasser lösen; das *Kaliumsalz* (+ $1^1/_2$ H_2O) dunkelrothe Prismen, die sich bei 19° in 340 Thln. Wasser lösen; das *Baryumsalz* (+ 3 H_2O) gelbrothe Nadeln, die leichter in wässerigem Alkohol (gleiche Theile) als Wasser löslich sind; das *Calciumsalz* (+ 2 H_2O) gelbe oder gelbrothe Nadeln, die dem Baryumsalz ähnlich, jedoch leichter als dieses sich lösen; das *Silbersalz* (+ 3 H_2O) dunkelrothe, in Alkohol lösliche Nadeln. — Durch Einwirkung von Anilin geht α-Bromtetranitronaphtalin (in Benzol) unter Abscheidung von bromwasserstoffs. Anilin in *α-Tetranitronaphtylphenylamin* $C_{10}H_3(NO_2)_4NHC_6H_5$ über, welches aus der Mutterlauge wie üblich abzuscheiden und später aus Alkohol umzukrystallisiren ist. Der Körper zeigt dunkelrothe glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 162,5°, die am leichtesten in Benzol sich lösen und beim Kochen mit Lauge in Anilin und Tetranitronaphtol sich zerlegen. — *α-Tetranitronaphtylamin*, $C_{10}H_3(NO_2)_4NH_2$, erhält man aus α-Monobromtetranitronaphtalin und Ammoniak in Benzollösung. Es bildet aus Alkohol oder Benzol gelbe Nadeln, die bei 194° schmelzen. — Ein Gemisch von α- und β-Bromdinitronaphtalin giebt beim Nitriren nach obiger Weise neben α-Bromtetranitronaphtalin das isomere *β-Monobromtetranitronaphtalin*. Dasselbe kann aus dem Rohproduct von dem α-Derivat durch Auskochen mit geringeren Mengen Benzol getrennt werden, wobei es im Rückstande verbleibt. Dieser wird zur weiteren Reinigung aus (sehr vielem) Eisessig umkrystallisirt; auf die Weise entstehen weiſse glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 245°, die in Alkohol, Benzol und Toluol fast unlöslich sind. Von Sodalösung wird diese Verbindung nur schwierig angegriffen, auch Natriumacetat liefert keine glatte Umsetzung und Natrium selbst erzeugte keine krystalli-

sirenden Producte. Dieses Bromtetranitronaphtalin reagirt nach Suspension in Benzol mit Anilin beim Erwärmen leicht unter Abscheidung von bromwasserstoffs. Anilin und Bildung von *Tetranitronaphtylphenylamin*, $C_{10}H_3(NO_2)_4$-NHC_6H_5. Dasselbe kann aus dem Filtrat in Nadeln abgeschieden und aus vielem siedendem Alkohol umkrystallisirt werden. Diese sind dunkelroth und schmelzen bei 253°. Behandelt man das in Benzol vertheilte β-Bromtetranitronaphtalin mit Ammoniak unter Erwärmen, so entsteht *Tetranitronaphtylamin*, $C_{10}H_3(NO_2)_4NH_2$, das aus Alkohol in gelben, bei 202° schmelzenden Nadeln krystallisirt. — Das oben abgehandelte *α-Monobromdinitronaphtalin* läfst sich durch Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht (beim Kochen während 10 Stunden) in *α-Mononitrophtalsäure* vom Schmelzpunkt 212° (1) überführen, die aus den schwer löslichen Antheilen des Reactionsproductes nach wiederholtem Auslaugen mit kaltem Wasser abgeschieden werden kann. Auch aus dem *β-Monobromdinitronaphtalin* gewinnt man in gleicher Weise die gleiche Säure. *α-Monobromtetranitronaphtalin* oxydirt sich mit Salpetersäure von 1,15 im Rohr bei 150° zu *Dinitrophtalsäure* vom Schmelzpunkt 227° (2), die aus dem Baryumsalz abgeschieden wurde. *α-Tetranitronaphtol* (als Natriumsalz) giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht auf dem Wasserbade die gleiche Dinitrophtalsäure; dagegen entsteht aus *β-Monobromtetranitronaphtalin* mit dieser Salpetersäure im Rohr bei 165° (während 5 bis 6 Stunden) eine neue *isomere Dinitrophtalsäure*. Nach der Reinigung mittelst des Baryumsalzes kann man sie aus Aether, Alkohol, Wasser oder auch derart umkrystallisiren, dafs man zur ätherischen Lösung Ligroïn bis zur beginnenden Trübung hinzufügt. Auf die Weise erhält man lange farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln, aus Aether dagegen derbere Krystalle (Spiefse oder Prismen), die bei 200° schmelzen. Jene Dinitrophtalsäure liefert durch Erwärmen mit dem doppelten Gewicht Zinn und überschüssiger

(1) JB. f. 1873, 626; f. 1879, 705; f. 1880, 460; f. 1881, 802. — (2) JB. f. 1880, 497.

Salzsäure die gewöhnliche Diamidobenzoësäure (Schmelzpunkt 239°) (1), während die isomere Nitrosäure vom Schmelzpunkt 200° in gleicher Weise eine wahrscheinlich mit p-Diamidobenzoësäure $C_6H_3COOH_{[1]}NH_{2[2]}NH_{2[5]}$ (2) identische Verbindung giebt. Wenigstens liefs sich aus dieser durch Destillation mit Natronkalk eine Substanz gewinnen, welche den Schmelzpunkt (140°) des p-Phenylendiamins zeigte. — Im Anschlusse hieran werden noch einige Versuche für die Verwendung des α-Tetranitronaphtols als gelben Farbstoff erwähnt, welche indefs keine nennenswerthen Resultate ergaben.

A. Fock (3) mafs das *Isodinitrodiphenyl* (4) $NO_{2[2]}C_6H_4-C_6H_{4[1]}NO_{2[4]}$ krystallographisch. Es ist monoklin. a : b : c = 1,0819 : 1 : 0,9060; β = 87°30′. Beobachtete Formen : $\infty P\infty$(100), 0P(001), $-P\infty$(101), $+ {}^1/_2 P\infty$($\bar{1}$02), $-{}^5/_2 P\infty$, ∞P(110), P(111). Es zeigt kleine, blafsgelb gefärbte, nach der Orthodiagonale verlängerte Nadeln. Beobachtete Winkel : (110) : (1$\bar{1}$0) = 94°24′, (100) : (001) = 87°30′, (101 : (001) = 38°56′. Spaltbarkeit nach der Symmetrieebene (010). — *Isonitroamidodiphenyl* (5), $NO_{2[2]}C_6H_4-C_6H_{4[1]}NH_{2[4]}$, krystallisirt nach Demselben (6) gleichfalls monoklin. a : b : c = 1,4198 : 1 : 1,1590; β = 88°35′. Formen $P\infty$(101), ${}^1/_2 P\infty$ ($\bar{1}$02), ∞P(110), $\infty P\infty$(100), ${}^1/_4 P3$(134). Die Krystalle sind rothbraun, meist kurzprismatisch. Beobachtete Winkel : (110) : (1$\bar{1}$0) = 109°40′, ($\bar{1}$10) : ($\bar{1}$02) = 78°6′, (101 : ($\bar{1}$02) = 61°4′. Spaltbarkeit ist vollkommen nach der Symmetrieebene. — Derselbe (7) giebt an, dafs *o-Mononitrodiphenyl* (8), $NO_{2[2]}-C_6H_4-C_6H_{5[1]}$, rhombisch krystallisire. a : b : c = 0,9241 : 1 : 0,6728. Beobachtete Formen ∞P(110), P(111). Es sind gelbbraune Prismen und Tafeln, erstere häufig im Innern hohl. Winkel : (110) : (1$\bar{1}$0) = 86°3′, (111) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 89°29′. Eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

(1) JB. f. 1870, 799. — (2) In der Abhandlung steht : CO_2 : NH_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4 *(F.)*. — (3) Zeitschr. Kryst. 7, 36. — (4) JB. f. 1874, 407. — (5) JB. f. 1874, 764; f. 1881, 473. — (6) Zeitschr. Kryst. 7, 37. — (7) Daselbst 7, 38. — (8) JB. f. 1875, 397.

P. Becker (1) gelangte mittelst einer Synthese, ausgehend vom *m-Mononitrobenzylalkohol* (2), zur Darstellung von *m-Mononitrodiphenylmethan*, $C_6H_4(NO_2)-CH_2-C_6H_5$. Der Alkohol wird zweckmäfsig analog der von R. Meyer (3) für die Darstellung des Benzylalkohols angegebenen Methode aus m-Nitrobenzaldehyd bereitet mit der Modification, dafs man 2 Thle. des letzteren in eine Lösung von 1 Thl. Kali und 6 Thln. Wasser einträgt und das Ganze eine Nacht hindurch hinstellt. Später zieht man die Masse mit Aether aus und verdunstet diesen. Das m-Nitrodiphenylmethan erhält man sodann auf die Weise, dafs man 1 Thl. Nitrobenzylalkohol in 10 Thln. wasserfreien Benzols löst und die Lösung in 20 Thle. concentrirter Schwefelsäure unter Umschütteln und Abkühlen einträgt. Nach der Reaction hebt man die Schwefelsäure ab, läfst die Benzollösung in Wasser fliefsen, destillirt sodann das Benzol ab und trocknet das im Kolben verbliebene bräunliche Oel nach der Trennung vom Wasser durch Chlorcalcium; das Oel stellt den neuen Körper vor, welcher mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und nicht unzersetzt destillirbar ist. Als Nebenproduct bei dieser Operation entsteht häufig *m-Dinitrodibenzylalkohol*, $C_6H_4(CH_2-C_6H_4-NO_2)_2$, ein weifser Körper, der sich nach längerem Stehen, leichter durch Behandeln der umgebenden Flüssigkeit mit absolutem Alkohol abscheidet. Er schmilzt bei 165° und bildet sich auch durch Condensation mit m-Nitrobenzylalkohol von m-Nitrodiphenylmethan in obiger Weise. Letzteres giebt durch Eintragen in rauchende Salpetersäure *Dinitrodiphenylmethan* (4), weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 94°. Durch Zinn und Salzsäure geht das Mononitroderivat in *m-Monoamidodiphenylmethan* $C_6H_4(NH_2)-CH_2-C_6H_5$ über, das man am Besten aus dem Reactionsproduct nach dem Versetzen mit Alkali durch Aether auszieht. Aus Ligroïn krystallisirt die Base in mefsbaren Krystallen vom Schmelzpunkt 46°; die *Acetylverbindung* (mittelst Essigsäureanhydrid) scheidet sich aus einem Gemisch von Benzol

(1) Ber. 1882, 2090. — (2) JB. f. 1867, 671. — (3) JB. f. 1881, 516. — (4) Vgl. die Isomeren, JB. f. 1878, 629.

und Ligroïn in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 91° ab. — Oxydirt man m-Nitrodiphenylmethan durch ein Chromsäuregemisch, so entsteht *m-Mononitrobenzophenon*, welches aus Alkohol in Form eines hellgelben, bei 92° schmelzenden Pulvers niederfällt.

Amine der Fettreihe.

Gegenüber einer kurzen Notiz von Maumené (1) betreffs der Existenz der Verbindungen NH_2 und NH, theilt Combes (2) mit, daſs Er durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf *oxals. Ammon* (gemäſs den Angaben von Maumené) nur ein Carbonat erhalten habe, das durch Chlorwasserstoff Chlorammonium bilde. Bei obiger Reaction entsteht hiernach nichts als Ammoniak und Kohlensäure.

A. W. Hofmann (3) hat eine neue Reaction zur Darstellung von *Aminen* und zwar aus *Säureamiden* (4) aufgefunden, allgemein derart auszuführen, daſs aus letzteren durch Brom die Monobromamide dargestellt und diese mit Kalilauge gekocht werden. Die Reaction vollzieht sich dann (für Methylamin) nach der Gleichung : $C_2H_3ONHBr + H_2O = CH_3NH_2 + HBr + CO_2$, beziehungsweise den analogen Gleichungen. Zur Bereitung von *Methylamin* wird das Reactionsproduct aus gleichen Molekülen Acetamid und Brom bei gewöhnlicher Temperatur mit einer 10 procentigen Kalilauge bis zur Gelbfärbung versetzt (wodurch das Monobromamid entsteht) und diese Masse in eine auf 60 bis 70° erwärmte 30 procentige Kalilauge (3 Mol. KOH auf 1 Mol. Amid) im langsamen Strahle gebracht. Man erwärmt so lange, bis die Mischung entfärbt ist (10 bis 15 Mi-

(1) Dieser JB. S. 238 f.; siehe auch die Notiz in Compt. rend. **94**, 571. — (2) Compt. rend **94**, 1717. — (3) Ber. 1882, 762. — (4) Vgl. A. W. Hofmann, diesen JB. : Säuren der Fettreihe.

nuten) und destillirt danach über freiem Feuer das Methylamin in Salzsäure ab. Das erhaltene Methylaminchlorhydrat (87 Proc. der theoretischen Ausbeute) kann von etwas verunreinigendem Salmiak durch Umkrystallisiren aus Alkohol befreit werden; von Salzen eines secundären oder tertiären Amins ist es völlig frei. Als Nebenproducte dieser Reaction werden aufser Ammoniak übrigens noch gebildet: Bromoform, Isocyanmethyl, freier Stickstoff, hin und wieder Tetrabromkohlenstoff, Essigsäure, Ameisensäure und (namentlich bei stürmischem Verlauf der Operation) *Methylbromstickstoff (Methyldibromamin)*, CH_3NBr_2. Letzterer Körper entsteht quantitativ durch Einwirkung von Brom und Alkali auf *chlorwasserstoffs. Methylamin*. — Auch Methylacetamid giebt mit Brom und Alkali sowie Acetamid mit Brom und Natriummethylat (statt Natriumhydrat) nur Methylamin. — Ganz analog der des letzteren ist die Bereitung von *Aethylamin* aus Propionamid. Man hat nur anfänglich, um die Ausscheidung eines öligen Körpers zu vermeiden, statt einer 10- eine 5 procentige Kalilauge zu verwenden. Die Ausbeute beträgt 80 bis 90 Proc. — Normales *Propylamin* wurde analog aus normalem Buttersäureamid bereitet (Ausbeute 80 bis 90 Proc.); zur Darstellung von *Isopropylamin* läfst man direct die Lösung von 1 Mol. Isobuttersäureamid in 1 Mol. Brom in einen Ueberschufs von auf 60° erwärmter, 10 procentiger Kalilauge einfliefsen (Ausbeute 60 bis 70 Proc.). — *Isobutylamin* gewinnt man aus dem Amid der Isopropylessigsäure aus Gährungsamylalkohol (Ausbeute 90 Proc.); Ammoniak wurde dabei nicht erhalten, sondern als Nebenproduct entstand *Isobutylvalerylharnstoff* (1). — *Normales Amylamin* liefs sich aus normalem Capronamid bereiten; der neue Körper siedet bei 103°. Gewöhnliches *Amylamin* mit dem Siedepunkt 95 bis 96° erhält man aus Isocapronamid. — Normales *Sextylamin (Hexylamin)*, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$, das bereits von Pelouze und Cahours (2) gewonnen wurde, entstand aus dem Amid der Oenanthylsäure

(1) Hofmann, dieser JB.: Säuren der Fettreihe — (2) Caproylamin, JB. f. 1863, 527.

aus Oenanthol (Ausbeute 70 Proc.). Es siedete zwischen 128 und 130°. Von dem Uppenkamp'schen Körper (1) ist es verschieden. — *Septylamin*, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$, bildete sich aus dem Amid der Caprylsäure des Fuselöls (Ausbeute nur 30 Proc.). Man mufs 5procentige Kalilauge zur Reaction verwenden. Das Amin siedete bei 153 bis 155°; hiernach ist es isomer mit dem von Pelouze und Cahours (2) sowie Schorlemmer (3) bereiteten (Siedepunkt beziehungsweise 144 bis 148° und 145 bis 147°). — *Octylamin* wurde aus dem Amid der dem Ricinusöl entstammenden Nonylsäure dargestellt; da die Ausbeute übrigens in Folge von Nitrilbildung nicht erheblich ist, so kann die Base besser aus Octylnonylharnstoff (4) erhalten werden (durch Digestion mit concentrirter Salzsäure); sie siedet zwischen 171 und 174°. — *Nonylamin*, aus dem Amid der Caprinsäure, siedete gegen 195° und war in Wasser schwer löslich; mit dem von Pelouze und Cahours (5) dargestellten Körper (Pelargylamin) ist es wahrscheinlich identisch. — *Septdecylamin*, $C_{17}H_{35}NH_2$, kann nicht direct aus dem Amid der Stearinsäure erhalten werden. Man gewinnt es vielmehr aus dem Septdecylstearylharnstoff (4) sowohl durch Schmelzen mit Alkali, als auch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 200°. Das Reactionsproduct, ein Gemenge von salzs. Septdecylamin, Stearinamid, Stearinsäure und Salmiak, wird zunächst mit Wasser gewaschen, sodann in heifsem Alkohol gelöst und die Lösung mit Platinchlorid versetzt. Das so erhaltene *Platinsalz* der Base, $(C_{17}H_{35}NH_2 . HCl)_2PtCl_4$, fällt in gelben Krystallflittern nieder; zur Reinigung wird es mit Alkohol ausgekocht und zur Gewinnung des Amins in Alkohol vertheilt mit metallischem Natrium behandelt. Aus dem vom Platin befreiten Filtrat gewinnt man durch Verdampfen das Septdecylamin als fettartige Masse, von welcher das anhängende Alkali durch Wasser entfernt werden kann. In diesem ist das

(1) JB. f. 1875, 242 f. — (2) JB. f. 1863, 528. — (3) JB. f. 1863, 533. — (4) Hofmann, dieser JB.: Säuren der Fettreihe. — (5) JB. f. 1863, 529.

Amin vollkommen unlöslich, im Uebrigen ist es geruchlos, mit Wasserdampf nicht flüchtig, löslich in Alkohol und bei sehr hoher Temperatur unzersetzt zu destilliren. Auch das Chlorhydrat ist in Wasser nicht, dagegen in Alkohol löslich.

Baubigny (1) hat constatirt, dafs *Säureamide* durch Erhitzen mit dem 4 fachen Volum Alkohol die entsprechenden *Amine* zurückbilden. *Acetamid* gab auf diese Weise *Aethylamin, Aethylacetamid* gab *essigs. Diäthylamin.* Auch zeigte es sich, dafs die Amine bei einer höheren Temperatur als die Amide entstehen. Erhitzt man benzoës. Ammon bei Gegenwart von Alkohol, so bildet sich zwar anfänglich *Benzamid*, später aber, bei höherer Temperatur, *benzoës. Aethylamin* und bei fortgesetzter Operation und genügender Gegenwart von Alkohol auch benzoës. Di- und Triäthylamin. — Uebrigens wurde constatirt, dafs *Phenol* gegen Acetamid nicht im Sinne eines Alkohols reagirt; es wurde selbst beim Erhitzen auf 300° einer entsprechenden Menge beider Körper keine Spur Anilin aufgefunden.

H. Jahn (2) berichtete über Versuche zur Darstellung höherer *Amine* aus secundären *Alkoholen.* — *Isopropyljodid* reagirte mit alkoholischem Ammoniak im Rohr bei 100° wesentlich unter Entstehung von *Propylen* neben Jodwasserstoff, während zu gleicher Zeit sich nur in geringer Menge etwas *Isopropylmonoamin* bildete; ein höher substituirtes Amin entstand nicht. Jenes wurde zwar nicht im reinen Zustande erhalten, wohl aber durch ein entsprechendes *Isopropylsenföl* $CS{=}N{-}C_3H_7$ (?) charakterisirt, welches letztere daraus auf folgende Weise zu gewinnen war. Nachdem vom Rohproduct das Flüchtige (Alkohol, Propylen) auf dem Wasserbade abdestillirt war, wurde der Rückstand mit überschüssigem Kali destillirt, das Flüchtige in Wasser aufgefangen, dieses danach mit Schwefelkohlenstoff eine Stunde hindurch unter häufigem Umschütteln hingestellt und endlich über Quecksilberchlorid im Dampfstrom destillirt. Aus

(1) Compt. rend. **95**, 646. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **85**, 797; Ber. 1882, 1288.

dem Destillat kann man sodann durch Ausschütteln mit Aether u. s. w. nach den üblichen Methoden das Senföl gewinnen. Dasselbe ist eine farblose, bei 137 bis 137,5° siedende Flüssigkeit, die sich bei längerem Stehen mit starkem wässerigem Ammoniak in *Isopropylthiosinnamin*, $CS=(-NHC_3H_7, -NH_2)$, verwandelt. Letzteres krystallisirt in Blättchen vom Schmelzpunkt 157°. Der Kolbenrückstand, aus welchem das Senföl destillirt war, enthält *Diisopropylsulfoharnstoff*, $CS(NHC_3H_7)_2)$, und zwar in gröfserer Menge als jenes betrug. Um diesen zu gewinnen, filtrirt man vom Quecksilbersulfid ab, fällt aus dem Filtrat den Rest von Quecksilberchlorid mit Schwefelwasserstoff, dampft nach erneuertem Filtriren ein, kocht die erhaltene Krystallmasse mit Alkohol aus, dampft das Gelöste ein, übergiefst den Rückstand mit ein wenig kaltem Wasser (welches den Salmiak fortnimmt) und krystallisirt das Ungelöste aus heifsem Wasser um. Der so erhaltene Diisopropylsulfoharnstoff zeigt feine verfilzte, bei 161° schmelzende Nadeln. — Durch Einwirkung von *β-Hexyljodid* auf alkoholisches Ammoniak bei 100° im Rohr erhielt Er neben Hexylen ausschliefslich das Monoamin : *β-Hexylamin*, welches von Uppenkamp (1) aus dem entsprechenden Senföl bereitet wurde. Selbst als dieses Amin wieder mit β-Hexyljodid behandelt wurde, bildete sich kein höher substituirtes Amin, sondern es entstand wieder nur neben Hexylen das Jodhydrat des Monoamins. — Auch secundäres *Octyljodid* (Siedepunkt 206 bis 207°) aus käuflichem Caprylalkohol gab analog den obigen secundären Jodiden mit Ammoniak neben Octylen (und Polymeren desselben) nur *Monooctylamin* vom Siedepunkt 162 bis 163°. Dasselbe lieferte durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff in der oben beschriebenen Weise *Octylsenföl* (2) vom Siedepunkt 232 bis 235,5°; sowie mit dem Octyljodid wieder nur Octylen und das Jodhydrat des Monooctylamins. Letzteres scheint auch durch normales Amyljodid nicht substituirt werden zu können und selbst Methyljodid gab erst nach wiederholter Einwirkung damit *Trimethyloctylammoniumjodid.*

(1) JB. f. 1875, 242 f. — (2) JB. f. 1875, 287.

J. Hjortdahl (1) hat mehrere *Krystallmessungen* der Verbindungen von *Aminen der Fettreihe* ausgeführt. — *Methylamin-Zinnchlorid* krystallisirt hexagonal-rhomboëdrisch. a : c = 1 . 1,5071. Beobachtete Formen : 0R(0001), R$(10\bar{1}1)$, —2R$(02\bar{2}1)$. Es zeigt farblose, in Wasser ziemlich lösliche, sechs- oder dreiseitige Tafeln mit vorherrschender Basis. Gemessener Winkel (0001) : $(10\bar{1}1)$ = 60°7′. *Dimethylamin-Platinchlorid* ist dimorph; die gewöhnliche, rhombische, Form wurde bereits untersucht (2); die zweite ist gleichfalls rhombisch, hat aber das Axenverhältniſs a : b : c = 0,6216 : 1 : 0,8899. Beobachtete Formen : (010)$\infty\breve{P}\infty$, (110)∞P, (011)$\breve{P}\infty$. Es bildet bis 2 cm lange prismatische Krystalle mit vollkommener Spaltbarkeit nach (011). Gemessene Winkel (110) : (010) = 58°8′, (011) : (010) = 48°20′. Diese Krystalle wurden übrigens von C. Vincent, und zwar nur einmal, erhalten; durch Umkrystallisiren verwandelten sie sich in die gewöhnliche Form. *Dimethylamin-Platinbromid* zeigt durchsichtige braunrothe, in Wasser schwer lösliche, rhombische Nadeln. a : b : c = 0,9903 : 1 : 0,9927. Formen : (120)$\infty\breve{P}2$, (011)$\breve{P}\infty$. Spaltbarkeit vollkommen und deutlich nach (100)$\infty\bar{P}\infty$. Gemessene Winkel : (120) : $(\bar{1}20)$ = 53°34′, (011) : $(0\bar{1}1)$ = 89°37′. *Dimethylamin-Zinnchlorid,* $[(CH_3)_2NH]_2.2HCl.SnCl_4$, ist ebenfalls rhombisch und bildet groſse Krystalle. a : b : c = 0,9807 : 1 : 0,9844. Formen (100)$\infty\bar{P}\infty$, (120)$\infty\breve{P}2$, (011)$\breve{P}\infty$, (102)$^1/_2\bar{P}\infty$. Es sind meist vierseitige Tafeln nach (100); häufig kommen Zwillinge vor. Die Zwillingsebene ist eine Makrodomenfläche; herrscht diese stark vor, so erscheinen die Krystalle als sechsseitige Tafeln. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach (120). Gemessene Winkel : (120) : $(\bar{1}20)$ = 53°55′, (120) : (011) = 51°17′. *Dimethylamin-Goldchlorid* ist monoklin. a : b : c = 2,2216 : 1 : 3,2425; β = 82°11′. Beobachtete Formen : (001)0P, $(11\bar{1})$+P, (111)—P, $(10\bar{1})$+$P\infty$, (101)—$P\infty$, $(10\bar{3})$ $^1/_3P\infty$. Die groſsen glänzenden gelben Krystalle sind

(1) Zeitschr. Kryst. 6, 462 bis 471. — (2) Lüdecke, JB. f. 1880, 511 f.

meist tafelartig nach der Basis (001) und der Orthodiagonale verlängert. Gemessene Winkel : (001) : (101) = 50°21′, (10$\bar{1}$) : (101) = 68°39′, (001) : ($\bar{1}$11) = 77°11′. *Trimethylamin-Zinnchlorid*, $[(CH_3)_3N]_2.2HCl.SnCl_4$, krystallisirt regulär und bildet farblose, leicht lösliche Würfel oder Octaëder. *Trimethylamin-Goldchlorid*, $(CH_3)_3N.HCl.AuCl_3$, zeigt monokline gelbe, in Alkohol lösliche Krystalle. a : b : c = 0,8546 : 1 : 0,8564; β = 81°29′. Beobachtete Formen : (001) 0P, (010)∞P∞, (11$\bar{1}$) +P, (110)∞P, (021)2P∞. Die meist kleinen Krystalle sind nach der Basis tafelförmig und nach der Klinodiagonale verlängert. Gemessene Winkel : (001) : ($\bar{1}$11) = 56°51′, (110) : (001) = 83°30′, (010) : (11$\bar{1}$) = 57°3′. Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene; die Mittellinie steht beinahe senkrecht auf der Basis. *Trimethylamin-Cadmiumchlorid*, $(CH_3)_3N.HCl.CdCl_2$, scheidet sich aus Wasser, worin es schwer löslich ist, in feinen Nadeln oder gröfseren rhombischen Krystallen aus. a : b : c = 0,6212 : 1 : 0,4622. Formen : (010) ∞P̆∞, (111) P, (110) ∞P, (021) 2P̆∞. Die Krystalle besitzen pseudohexagonalen Habitus und bilden sternförmige Zwillings- und Drillingskrystalle. Gemessene Winkel : (110) : (010) = 58°9′, (110) : (111) = 48°47′. *Trimethylamin-Cadmiumbromid*, $(CH_3)_3N.HBr.CdBr_2$, krystallisirt leicht in grofsen glasglänzenden durchsichtigen sechsseitigen, dem vorigen Salz ähnlichen, aber hexagonalen Prismen. a : c = 1 : 0,4628. a : a$\sqrt{3}$: c = 0,5773 : 1 : 0,2673. Die Krystalle zeigen nur die Flächen des Prisma's und der Pyramide und sind meist etwas krummflächig. Gemessener Winkel : (10$\bar{1}$1) : (1$\bar{1}$00) = 76°22′. *Chroms. Tetramethylammonium*, $[N(CH_3)_4]_2CrO_4$, läfst sich durch Zersetzen einer wässerigen Lösung von Tetramethylammoniumjodid mit frisch bereitetem Silberchromat erhalten; die concentrirte Lösung krystallisirt über Schwefelsäure in hellgelben rhombischen Formen, die sehr leicht in Wasser löslich sind und nur die Flächen der Pyramide zeigen. a : b : c = 0,5994 : 1 : 1,2483. Gemessene Winkel : (111) : (11$\bar{1}$) = 44°46′, (111) : ($\bar{1}$11) = 104°57′. *Dichroms. Tetramethylammonium*, $[N(CH_3)_4]_2Cr_2O_7$,

wird analog dem obigen Salz mittelst dichroms. Silber bereitet. Das Salz krystallisirt rhombisch mit der Farbe des Kaliumdichromats und ist in Wasser leicht löslich. a : b : c = 0,6168 : 1 : 0,4986. Formen : (010)∞P̆∞, (111)P, (110)∞P, (121) 2P̆2, (120)∞P̆2. Die Krystalle sind meist tafelförmig nach (010). Gemessene Winkel : (110) : (010) = 58°20′, (010) : (111) = 68°48′. *Methyldiäthylamin-Platinchlorid* ist monoklin. a : b : c = 0,7301 : 1 : 0,5426; β = 88°1′. Formen : (010)∞P∞, (001) 0P, (11$\bar{1}$) + P, (111) — P, (110)∞P, (011)P∞. Die kleinen und nicht gut spiegelnden Krystalle sind nach der Klinodiagonale verlängert und oft tafelförmig nach (010), manchmal auch Zwillinge nach (100). Gemessene Winkel : (010) : (110) = 53°53′, (010) : (111) = 66°49′, (00$\bar{1}$) : (110) = 91°36′. *Propylamin-Platinchlorid* zeigt monokline, kleine, in kaltem Wasser schwer, in heifsem sehr leicht lösliche Nadeln. a : b : c = 1,6539 : 1 : 1,4198; β = 75°58′. Beobachtete Formen : (001)0P, (100)∞P∞, (110)∞P, (10$\bar{1}$) + P∞, (20$\bar{1}$) + 2P∞, (101) — P∞. Die Krystalle sind nach der Orthodiagonale verlängert. Gemessene Winkel : (001) : ($\bar{1}$01) = 46°27′, (110) : ($\bar{1}$10) = 63°55′, (110) : (001) = 82°38′. *Isopropylamin-Platinchlorid* endlich erscheint in kleinen schönen gelblichrothen, rhombischen Krystallen, die nach der Verticalaxe verlängert sind, mit vorherrschenden Flächen der beiden Pinakoïde, meist nach (100) etwas abgeplattet. a : b : c = 0,8204 : 1 : 0,6136. Formen : (100)∞P̄∞, (010)∞P̆∞, (111)P, (322)$^3/_2$P̄$^3/_2$, (140)P̆4. Gemessene Winkel : (100) : (111) = 57°29′, (010) : (111) = 63°50′.

K. Kraut (1) empfiehlt (nach Versuchen von O. Rhoussopoulos und Ferd. Meyer) zur Darstellung von *Aethylendiamin* (2) die Anwendung eines grofsen Ueberschusses von Ammoniak, und zwar alkoholischem. Auf 1 Mol. Aethylenchlorid verwendet man zweckmäfsig 17 bis 20 Mol. Ammoniak. Man erhitzt das Gemisch im Rohr auf 115 bis 120° fünf Stunden hindurch, verdampft den Röhreninhalt zur Krystallisation und

(1) Ann. Chem. **212**, 251. — (2) JB. f. 1871, 699 (Hofmann).

vermischt ihn mit dem dreifachen Volum absoluten Alkohols. Die hierdurch ausfallenden Krystalle wäscht man sorgfältig mit Alkohol so lange, bis Nefsler'sches Reagens kein Ammoniak mehr anzeigt und kann man aus der Mutterlauge noch weitere Krystallmassen gewinnen. Diese (natürlich sämmtlich im ammoniakfreien Zustande) werden auf die Weise in die freie Base übergeführt, dafs man sie mit festem Natronhydrat bis zum Brei verreibt, mit Natronkalk sodann bis zur festen Masse versetzt und aus Kolben innerhalb eines Thonmantels destillirt. Das so gewonnene *Aethylendiaminhydrat* $C_2H_4(NH_2)_2 . H_2O$ mischt sich nicht mit Benzol und Aether, siedet bei 118°, besitzt das spec. Gewicht 0,970 bei 15° und erstarrt in einer Kältemischung, wonach es bei + 10° schmilzt. Durch Erhitzen mit festem Natron im Rohr auf 100° wird es *wasserfrei*, siedet sodann bei 116,5°, besitzt die Dichte 0,902 bei 15° und schmilzt bei 8,5°. Auch der wasserfreie Körper ist mit Benzol und Aether nicht mischbar (Dampfdichte gefunden 2,0; berechnet 2,06).

O. Wallach (1) berichtete Weiteres (2) über *Oxaline* und *Glyoxaline*. Um das *Oxalmethylin* (3) mit dem von Goldschmidt (4) gewonnenen Körper *(Methylglyoxalin?)* zu vergleichen, wurde zunächst *Glyoxalin* nach Lubawin (5) aus Glyoxal mit der Modification bereitet, dafs die nach der Umsetzung des letzteren mit Ammoniak erhaltene, zur Entfernung der Ammoniaksalze mit Kalk gekochte Masse direct aus kleinen Retorten destillirt wurde. Aus der Vorlage destillirt man das Wasser im Vacuum auf dem Wasserbade ab und fractionirt den Rest. Auf die Weise lassen sich aus 1 kg käuflichem Aldehyd mehr als 40 g reinen Glyoxalins (Schmelzpunkt 89 bis 90°, Siedepunkt 263°) erhalten. Von diesem wurde das *Chlorzinksalz* $(C_3H_4N_2 . HCl)_2ZnCl_2$ neu dargestellt; es zeigt leicht lösliche Krystalle. Zur Umwandlung in das *Methylglyoxalin* (6) versetzt man das Glyoxalin nach dem Auflösen in Aether mit

(1) Ber. 1882, 644. — (2) Vgl. namentlich JB. f. 1881, 414 f. — (3) JB. f. 1881, 414. — (4) JB. f. 1881, 413 f. — (5) JB. f. 1875, 477. — (6) JB. f. 1877, 434.

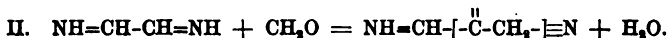
Jodmethyl, wodurch sich unter Erwärmung allmählich zwei Schichten bilden, von denen die untere, welche das neue Product enthält, vom Aether befreit, eine dickliche Masse hinterläßt, welche mit wenig Wasser zu versetzen und mit festem Alkali durchzuschütteln ist. Danach erscheint über dem Kali ein basisches Oel, welches nach dem Abheben, Destilliren und Fractioniren ein *Methylglyoxalin* (Siedep. 197 bis 199°) vorstellt, das sich mit dem von Goldschmidt (1) erhaltenen Körper nicht nur, sondern auch dem *Oxalmethylin* als identisch erwies. Sein *Platinsalz* (2) schmilzt bei 190 bis 191° und löst sich zu 4,2 Thln. bei 13° in 100° Thln. Wasser; das *Chlormethyl-Platinsalz* schmilzt bei 203 bis 205° unter vorhergehender Schwärzung zu einer grünen Masse; das *Cyanquecksilberdoppelsalz* $C_4H_6N_2.Hg(CN)_2$ (aus wässerigen concentrirten Lösungen bereitet) bildet glasglänzende Prismen vom Schmelzpunkt 118°; diese können aus Aether-Alkohol umkrystallisirt werden. Dieses Methylglyoxalin (Oxalmethylin) ist aber auch das gewöhnliche, schon von Wyfs (3) dargestellte. Hiernach giebt Wallach (auf Grund von Speculationen, die hier füglich umgangen werden können) dem Oxalmethylin die *Constitutions*formel $(CH_3)N{=}C(-CH_2-, -CH{=})N$, sowie dem *Glyoxalin* aus Aldehyd die analoge $NH{=}C(-CH_2-, -CH{=})N$, während die Formel des Glyoxalins aus Alkohol (4) zunächst unentschieden bleibt. Letzteres läfst sich durch Jodmethyl *nicht* in ein Homologes verwandeln, sondern hiermit verbindet es sich einfach zu einem Doppelsalz. — Erwärmt man das Glyoxalin aus Aldehyd mit Propylbromid und behandelt das Product nach der oben für das Homolge (Methylglyoxalin) angegebenen Methode, so erhält man *Propylglyoxalin* $C_6H_{10}N_2$. Dasselbe ist flüssig, siedet bei 219 bis 223°, mischt sich mit Wasser, besitzt das spec. Gewicht 0,967 bei 16° und giebt ein in Blättern oder Prismen krystallisirendes *Platinsalz* $(C_6H_{10}N_2.HCl)_2PtCl_4$, das in heifsem Wasser löslich ist. Von

(1) JB. f. 1881, 413 f. — (2) Die Formeln dieses und des nachfolgenden Salzes sind bereits JB. f. 1881, 415 angeführt. — (3) JB. f. 1877, 438 f. — (4) Debus, JB. f. 1858, 397.

dem isomeren Oxaläthylin (1) unterscheidet es sich, abgesehen von seinem Siedepunkt, dadurch, dafs es sich mit Silbernitrat, Chlorzink und Quecksilbercyanid nicht glatt vereinigt. — *Amylglyoxalin* $C_8H_{14}N_2$ entsteht durch Kochen von Glyoxalin während einiger Minuten mit Bromamyl. Das überschüssige letztere wird vom Rohproduct mittelst Wasserdampf abgetrieben und im Uebrigen die freie Base nach obigem Verfahren gewonnen. Dieselbe siedet zwischen 240 und 245°, ist mit Wasser nicht, mit verdünntem Alkohol leicht mischbar und besitzt bei 18° das spec. Gewicht 0,94. Das daraus gewonnene *Platinsalz* $(C_8H_{14}N_2 . HCl)_2PtCl_4$ ist in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich; aus heifser alkoholischer Salzsäure krystallisirt es in Blättern. Auch mit Jodmethyl und Quecksilberchlorid verbindet sich die Base; mit dem Oxalpropylin (2) ist sie isomer.

Lubawin (3) ist der Ansicht, dafs nach den Untersuchungen von Goldschmidt (4) über das *Glyoxalin* diesem die Formel NH=CH-[-C-CH$_2$-]≡N gegeben werden könne. Er nimmt an, dafs bei der Einwirkung von Ammoniak ein Theil des Glyoxals sich in Formaldehyd und Ameisensäure zerlegt habe : $C_2H_2O_2 + H_2O = CH_2O + CH_2O_2$, und dafs der Formaldehyd auf den Körper NH=CH-CH=NH wirke, der als erstes Reactionsproduct des Ammoniaks gegen Glyoxal anzunehmen sei :


I. CHO-CHO + 2 NH$_3$ = NH=CH-CH=NH + 2 H$_2$O;


II. NH=CH-CH=NH + CH$_2$O = NH=CH-[-C-CH$_2$-]≡N + H$_2$O.

Br. Radziszewski (5) hat, um über die Constitution des *Glyoxalins* (4) Aufklärung zu erhalten, *Homologe* desselben aus Glyoxal, Aldehyd und Ammoniak darzustellen versucht und auch darstellen können. Sättigt man eine wässerige Lösung von *Glyoxal*, mit Acetaldehyd gemischt, nach der Abkühlung genau mit Ammoniakgas, dampft nach 24 Stunden die etwas gefärbte Flüssigkeit auf dem Wasserbade ab, versetzt mit Barythydrat (zur Entfernung des Ammoniaks), digerirt mit Alkohol,

(1) JB. f. 1880, 520 f. — (2) JB. f. 1881, 415. — (3) Bull. soc. chim. [2] **38**, 379 (Corresp.). — (4) JB. f. 1881, 413. — (5) Ber. 1882, 2706.

verdampft abermals und zieht die krystallinische Masse mit Aether aus — so erhält man *Paraoxalmethylin* (1). Dasselbe schmolz bei 137° und siedete zwischen 266 und 268° und löste sich leicht in Wasser, Alkohol und kochendem Benzol; das *Platinsalz* bildete rhombische Nadeln. Hiernach giebt Radziszewski dem Paraoxalmethylin die *Constitution* (-N=CH-CH=N-)=CH-CH_3, folgender Gleichung entsprechend : COH-COH + COH-CH_3 + $2NH_3$ = $3H_2O$ + (-N=CH-CH=N-)CH-CH_3 und betrachtet es als Homologes des Glyoxalins. Mit Brom giebt das Paraoxalmethylin (11 g auf 16 g Br) einen weifsen, in Alkalien löslichen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 258° schmilzt.

Die Abhandlung von A. C. Oudemans junr. (2) über *Dichte* und *Ausdehnungscoëfficient* des *Diäthylamins* ist auch in einem anderen Journal (3) erschienen. Hinzuzufügen wäre noch, dafs die Dichte bei 18° = 0,7077, bei 36° = 0,6888 und bei 54° = 0,6691 beträgt.

E. Reboul (4) hat Seine (5) Untersuchungen über das Verhalten von *Triäthylamin* gegen Halogenderivate fortgesetzt. Erwärmt man 1 Vol. *Trichlorhydrin* mit 3 Vol. Triäthylamin im Rohr auf 100°, so bildet sich nach einigen Stunden neben Triäthylaminchlorhydrat ein Gemenge von α- ClN≡[$(C_2H_5)_3$, CH_2=CCl-CH_2-] und *β-Chlorallyltriäthylammoniumchlorid* ClN≡[$(C_2H_5)_3$, CHCl=CH-CH_2-]. Aus der Reactionsmasse wird das überschüssige, in Wasser nur wenig lösliche Triäthylamin durch dieses abgetrennt, die Lösung zum Syrup verdampft und aus letzterem das Triäthylaminsalz durch kochenden Alkohol ausgezogen, welches übrigens auch in der letzten Mutterlauge zurückbleibt, wenn man die gesammte Masse in die *Chloroplatinate* verwandelt. Von diesen krystallisirt das *α-Salz* 2 ClN[$(C_2H_5)_3$, CH_2=CCl-CH_2-] . $PtCl_4$ zuerst heraus, wenn man die wässerige Lösung des Gemisches mit einer 25- bis 30 procentigem Platinchloridlösung fällt und die Fällung aus heifsem Wasser

(1) JB. f. 1881, 416. — (2) JB. f. 1881, 407. — (3) Rec. Trav. chim. 1, 56. — (4) Compt. rend. 95, 993. — (5) JB. f. 1881, 408.

umkrystallisirt. Dieses Salz zeigt lange dünne orangerothe, zu Warzen gruppirte Nadeln, die in kaltem Wasser wenig löslich sind. Dampft man das Filtrat hiervon ein, so erhält man von Neuem orangerothe, aber keine nadelförmigen Krystalle des *β-Salzes* $2\,ClN[(C_2H_5)_3, CHCl{=}CH{-}CH_2{-}].PtCl_4$. In der hiervon zurückbleibenden Mutterlauge findet sich, wie erwähnt, das Chloroplatinat des Triäthylamins. — Erhitzt man Triäthylamin mit einem Ueberschuſs von Trichlorhydrin, so erhält man nach Hinzufügung von Wasser ein Oel, das man von etwas Triäthylamin durch Salzsäure befreien kann und welches hiernach aus einem Gemenge von zwei *isomeren Dichlorglyciden* besteht. Das eine, *α-Dichlorglycid*, ist das gewöhnliche vom Siedepunkt 94°, das andere, *β-Dichlorglycid* $CHCl{=}CH{-}CH_2Cl$, siedet bei 106°; ersteres wird schon bei gewöhnlicher Temperatur von Triäthylamin angegriffen. Bei 100° entsteht damit (1 Vol. α-Dichlorglycid, 1,5 Vol. Triäthylamin) eine feste Masse, aus welcher das Triäthylamin auf dem Wasserbade entfernt werden kann. Durch Wasser und Platinchlorid geht es damit in das oben beschriebene α-Chloroplatinat über. β-Dichlorglycid giebt in analoger Weise das gleichfalls oben erwähnte β-Chloroplatinat.

Oxypropyltrimethylammoniumhydrat gleicht nach H. F. Morley (1) dem Neurin in seinem Verhalten beim Erhitzen. Zuerst bläht es sich auf, unter Ausgabe von *Trimethylamin*, dann von *Propylenglycol* und anderen Flüssigkeiten. Zuletzt wird Kohlensäure entwickelt.

A. Lipp (2) hat Seine (3) Untersuchungen über das *Triisobutylidendiamin* ausführlicher veröffentlicht.

L. Haitinger (4) theilt mit, daſs Er im käuflichen, sonst reinen *Amylalkohol* durchschnittlich 0,04 und höchstens 0,1 Proc. *Pyridin* aufgefunden habe. Dieses isolirte Er durch Ausschütteln mit Salzsäure. In Amylalkoholen verschiedener Darstellung scheinen auch andere Basen (5) vorzukommen.

(1) Chem. Soc. J. **41**, 389. — (2) Ann. Chem. **211**, 344. — (3) JB. f. 1881, 412. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **86**, 608. — (5) Vgl. Pinner und Krämer, JB. f. 1870, 423 sowie Schrötter, JB. f. 1879, 411.

Das von Hofmann (1) nur kurz erwähnte *Monobrompyridin* ist von L. Danesi (2) sorgfältiger studirt worden. Dieser erhielt es aus dem Retortenrückstand nach dem Abdestilliren des Dibrompyridins mit Wasserdampf derart, dafs Er Kali hinzufügte und von Neuem destillirte. Man erhält auf diese Art in der Vorlage das rohe Brompyridin, welches zur Reinigung mit Salzsäure versetzt mit Wasserdampf destillirt werden mufs. Auf die Weise scheidet man den Rest des Dibromderivats ab und kann aus dem Rückstande nach Versetzen mit Kali, Ausziehen mit Aether und Fractioniren das reine Monobrompyridin gewinnen. Dasselbe siedet zwischen 169 und 170° und ist in Wasser wenig löslich. Das leicht darzustellende *Platinsalz* $(C_5H_4BrN . HCl)_2 . PtCl_4$ bildet gut ausgebildete Krystalle.

Das gleiche, oben abgehandelte *Monobrompyridin* ist von G. L. Ciamician und M. Dennstedt (3) auch aus *Pyrrolkalium* und Bromoform (4) erhalten worden. Zu dem Ende brachten Sie 50 g Pyrrolkalium und 60 g Bromoform, verdünnt mit 500 g Aether, zusammen, anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, später (zur Vollendung der Reaction) auf dem Wasserbade während einiger Stunden. Von der Reactionsmasse destillirt man den Aether ab und erhitzt den Rückstand mit einem Ueberschufs an Salzsäure während einiger Zeit, zur Verharzung des entstandenen Pyrrols und Entfernung des überschüssigen Bromoforms. Die nach dem Erkalten erhaltene feste Masse destillirt man, nachdem sie alkalisch gemacht wurde, mit Wasserdampf, schüttelt das angesäuerte Destillat (in welchem die Base gröfstentheils als Oel abgeschieden sich vorfindet) mehrere Male mit Aether aus oder destillirt es wieder mit Wasserdampf (zur Entfernung von Bromoform), und erhitzt zur Reinigung von Pyrrol das so behandelte Brompyridin mehrere Stunden hindurch unter Druck mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Das reine Monobrompyridin ist mit dem von Danesi (2) darge-

(1) JB. f. 1879, 407 f. — (2) Gazz. chim. ital. **12**, 150. — (3) Gazz. chim. ital. **12**, 154, 211; Ber. 1882, 1172. — (4) Vgl. die Reaction mit Chloroform JB. f. 1881, 419.

stellten völlig identisch (Siedepunkt 169,5° bei 760,5 mm), besitzt das spec. Gewicht 0,645 bei 4°, giebt ein *Chlorhydrat* in zerfliefslichen Nadeln und ein *Platinsalz*, das anfangs wasserfrei (siehe S. 482) in orangegelben Krystallen sich bildet, nach längerem Stehen indefs in der Mutterlauge Wasser aufnimmt und sodann die Zusammensetzung $(C_5H_4BrN.HCl)_2.PtCl_4.2H_2O$ zeigt (1). Nach Guiseppe La Valle ist dieses Salz monoklin. a : b : c = 1,20735 : 1 : 1,18815, η(+ X : + Z) = 109°6'54''. Formen (110), (101), (001), ($\bar{1}$01), ($\bar{3}$02), (011); Combinationen (110), (101), (001), ($\bar{1}$01), ($\bar{3}$02), (011); (110), (011), ($\bar{1}$01); (110), (101), (001), ($\bar{1}$01), (011). Gemessene Winkel ($\bar{1}$10) : (110) = 82°28'30''; (101) : (110) = 57°40'; ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$10) = 67°54'30''. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach (110). Auf den Flächen des Prisma's (110) bildet eine Ebene der gröfsten Auslöschung einen Winkel von fast 0° mit der Kante (110) : (1$\bar{1}$0). Hiernach ist dieses Salz *isomorph* mit dem Platinsalz des Chlorpyridins (2); kocht man ersteres mit Wasser, so wird es zerlegt unter Entstehung von *Monobrompyridin-Platinchlorür*, $(C_5H_4BrNCl)_2PtCl_2$. — Erhitzt man das Monobrompyridin (1 Mol.) mit Brom (1 Mol.) im Rohr auf 230 bis 250°, so verwandelt es sich in das von Hofmann (3) beschriebene *Dibrompyridin*. — Um zu entscheiden, welche Stellung (? *F.*) das Chloratom im Chlorpyridin (resp. Brom im *Brompyridin*) einnehme, beziehungsweise, ob bei der Reaction mit Chloroform resp. Bromoform auf das Pyrrol die Gruppe CCl(CBr) direct in das Pyrrolradical eintrete, haben Ciamician und Dennstedt *Kohlenstofftetrachlorid* in analoger Weise auf *Pyrrolkalium* wirken lassen. Sie erhielten hierdurch ein *Monochlorpyridin*, welches mit dem durch Chloroform bereiteten (4) sich völlig identisch erwies; woraus Sie schliefsen, dafs thatsächlich nach des letzteren Vermuthung die Gruppe CCl(CBr) als solche

(1) Auch das *Platinsalz* des *Monochlorpyridins* krystallisirt gegenüber der Mittheilung JB. f. 1881, 421 mit *2 Mol.* Wasser. — (2) JB. f. 1881, 421. — (3) JB. f. 1879, 407. — (4) JB. f. 1881, 419.

in den Pyrrolkern eintrete, dafs also „das Chlor im Chlorpyridin an das fünfte Kohlenstoffatom gebunden sei, welches mit dem Chloratom gleichzeitig in den Pyrrolkern eintritt.“. — Läfst man auf das in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöste Monobrompyridin (4 g) nascirenden Wasserstoff (Zink) wirken, etwa während drei Tagen, so erhält man nach der üblichen Zersetzung mit Kali im Ueberschufs (um das Zinkoxyd zu lösen) sowie Destillation mit Wasserdampf ein Oel, dessen Zusammensetzung es wahrscheinlich machte, dafs ein Gemenge von Pyridin und *Dihydropyridin* C_5H_7N vorlag. Letzterer Körper war wesentlich in der zwischen 111 und 113° siedenden Fraction enthalten.

Dieselben (1) beschäftigten sich mit der Einwirkung von *Monochlorkohlensäure-Aethyläther* auf *Pyrrolkalium* (gleiche Moleküle). Da die Reaction eine heftige ist, so mufs zur Mäfsigung derselben der Kohlensäureäther mit dem doppelten Volum wasserfreien Aethers verdünnt werden. Nachdem zunächst die Masse freiwillig ins Kochen gerathen, mufs man später zur Beendigung der Einwirkung ein bis zwei Stunden hindurch auf dem Wasserbade erhitzen. Danach wird vom Rohproduct das Flüchtige aus dem Wasserbade abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und fractionirt. Auf die Weise erhält man den neuen Körper — *Tetrolurethan*, $C_4H_4{=}N{-}CO{-}OC_2H_5$ — als eine ölige, farblose, bei 180° unter 770 mm Druck siedende Flüssigkeit, die in Wasser untersinkt und einen angenehmen ätherischen Geruch besitzt. Nach einiger Zeit wird sie durch das Licht gebräunt; Chlorwasserstoffsäure wirkt verharzend, durch Kali oder Baryt beim Kochen bildet sie neben Kohlensäure und Alkohol *Pyrrol* ($C_4H_4{=}N{-}CO{-}OC_2H_5 + 2KOH = K_2CO_3 + C_2H_6O + C_4H_5N$). Auf dieses Tetrolurethan wirkt Ammoniak bei 110° (im Rohr während vier Stunden) unter Entstehung von *Tetrolharnstoff*, $C_4H_4{=}N{-}CO{-}NH_2$, welchen letzteren man leicht durch Verdampfen der Reactionsflüssigkeit erhalten und aus Wasser umkrystallisiren kann. Er bildet farb-

(1) Ber. 1882, 2579; Gazz. chim. ital. 12, 84.

lose, zwischen 167 und 168° schmelzende Blättchen, die sublimationsfähig sind. Aus Alkohol krystallisirt er in gröfseren Formen. Läfst man das Ammoniak in höherer Temperatur (130°, im Rohr) auf Tetrolurethan wirken, so tritt eine Spaltung desselben ein in Harnstoff, Alkohol und Pyrrol : $C_4H_4{=}N{-}CO{-}OC_2H_5 + 2NH_3 = CO(NH_2)_2 + C_2H_6O + C_4H_5N$. — Nach Denselben (1) reagirt *Allylbromid* (mit 2 Vol. wasserfreiem Aether verdünnt) auf Pyrrolkalium beim Erwärmen auf dem Wasserbade unter Entstehung von *Allylpyrrol* $C_4H_4{=}N{-}C_3H_5$ ein. Man läfst drei bis vier Stunden hindurch sieden, destillirt danach den Aether von dem Product ab, behandelt den Rückstand mit Wasser, destillirt das sich abscheidende Oel mit Wasserdampf und rectificirt dasselbe später nach dem Trocknen im luftverdünnten Raum. Der neue Körper bildet ein farbloses oder schwach gelb gefärbtes, unter 48 mm Druck bei 105° siedendes Oel, das an der Luft sich leicht bräunt und verharzt. Es riecht nach Allylchlorid, ist in Wasser fast unlöslich, giebt mit Quecksilberchlorid einen weifsen Niederschlag und löst sich in Salzsäure mit Rosafärbung, in welcher Lösung Wasser einen dem Pyrrolroth (2) ähnlichen Niederschlag und Platinchlorid eine gelbe, allmählich schwarz werdende Fällung erzeugt. — *Jod* wirkt auf Pyrrolkalium unter Bildung von *Tetrajodpyrrol* C_4J_4HN ein. Zur Ausübung der Reaction vertheilt man fein gepulvertes Pyrrolkalium in einer Anzahl Kolben in Antheilen von je 10 g mit je 100 ccm wasserfreien Aethers und fügt allmählich eine ätherische Jodlösung hinzu und zwar so lange, bis auch nach längerem Stehen die Lösung gelbbraun bleibt, also einen geringen Ueberschufs von Jod anzeigt. Von der erhaltenen Masse destillirt man den Aether ab, kocht den Rückstand mit Alkohol unter Hinzufügung von Thierkohle, giefst das Filtrat in viel Wasser und behandelt den ausgefällten gelblichen Niederschlag mit Alkohol u. s. w. in gleicher Weise. Nach mehrfacher Wiederholung dieser Operation erhält man endlich den reinen Körper, der nach schliefslichem Umkrystallisiren aus Alkohol gelbbraune

(1) Ber. 1882, 2581. — (2) JB. f. 1873, 602.

abgeplattete lange Prismen (manchmal auch quadratische Blättchen oder Tafeln, und zwar aus der Mutterlauge erhalten) zeigt. Im reinen Zustande ist er ziemlich beständig, während das Rohproduct schon beim Verdampfen der alkoholischen Lösung Dämpfe von Jod ausstöfst. Aus 100 g Pyrrolkalium kann man etwa 35 g Jodpyrrol erhalten. Die Umwandlung geht nach folgender Gleichung vor sich : $4 C_4H_4NK + 4 J_2 = 3 C_4H_5N + C_4HJ_4N + 4 KJ$. In kaltem Alkohol ist das Tetrajodpyrrol fast, in Wasser völlig unlöslich, leicht löslich dagegen in Aether, Eisessig und heifsem Alkohol. Zwischen 140 und 150° zersetzt es sich, ohne vorher zu schmelzen. Mit Essigsäureanhydrid liefert es keine Acetylverbindung, sondern es entsteht bei einer solchen Einwirkung wahrscheinlich *Monojodacetylpyrrol;* dagegen scheint es mit Kalium- (beziehungsweise Natrium-)alkoholat eine *Kalium-* resp. *Natriumverbindung* zu bilden.

Nach Denselben (1) geht das *Pyrrol* durch nascirenden Wasserstoff in *Dihydropyrrol* C_4H_7N über. Zur Reaction dient eine Lösung von Pyrrol in überschüssiger Essigsäure (1,06 spec. Gewicht), welche man mehrere Tage hindurch mit Zinkstaub am Rückflufskühler erwärmt. Das Rohproduct, ein grüner Krystallbrei, wird vom unangegriffenen Pyrrol durch Destillation mit Wasserdampf befreit, sodann mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Filtrat unter Zusatz von concentrirter Salzsäure verdampft, mit Kali versetzt und mit Wasserdämpfen destillirt. Da die so erhaltene Base im Wasser der Vorlage gelöst bleibt, mufs man dieses nach Versetzen mit Chlorwasserstoffsäure vom Destillat verdampfen. Danach wird die erhaltene Krystallmasse mit letzterer Säure zur Zerstörung der letzten Spuren von Pyrrol zum Kochen erhitzt, verdampft, mit Wasser aufgenommen und mit festem Alkali versetzt. Ueber diesem wird das derart abgeschiedene Oel getrocknet und endlich fractionirt. Die so gewonnene Base ist eine farblose, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit vom Siedepunkt 90 bis 91° unter 760,5 mm und ammoniakalischem Geruch. In Wasser ist sie sehr leicht löslich.

(1) Ber. 1882, 1831; Gazz. chim. ital. **12**, 290.

Das *Platindoppelsalz*, $(C_4H_7N.HCl)_2PtCl_4$, bildet orangegelbe Blättchen, die in heifsem Wasser leicht, in kaltem weniger löslich sind.

G. L. Ciamician und L. Danesi (1) erhielten neben dem bereits beschriebenen Monobrompyrocoll (2) bei der Einwirkung von Brom auf *Pyrocoll* in der angegebenen Weise (2) noch *Dibrompyrocoll*, $C_{10}H_4Br_2N_2O_2$, welches Sie aus dem Sublimationsrückstand nach der Verflüchtigung des Monoderivats gewinnen konnten und zwar derart, dafs Sie diesen gleichfalls, indefs bei erhöhter Temperatur, sublimirten. Das reine Dibrompyrocoll bildet gelbe, federartig gruppirte Flitter, die in Aether fast unlöslich sind und bei 288 bis 290° schmelzen. — Dieselben studirten ferner die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *Pyrocoll* (3). Wird dieses bei 220° im Rohr mit dem 12fachen Gewicht an Chlorphosphor sechs Stunden hindurch erhitzt, so entsteht *Perchlorpyrocoll*, $C_{10}Cl_6N_2O_2$, welches sich als krystallinische Masse abscheidet und mittelst Aether von der anhängenden Flüssigkeit getrennt werden kann. Zur Reinigung wird der Körper wiederholt mit Aether gewaschen, sodann in Wasser gegossen und endlich mit Eisessig ausgekocht. Derselbe bildet gelbe Schuppen, die in Aether und kochender Essigsäure sehr wenig, sowie in Alkohol und Wasser nicht löslich sind. Aus Eisessig krystallisirt er in sehr kleinen gelblichen Flittern, die über 320° unter Zersetzung schmelzen. Einige gröfsere Krystalle zeigten nach Messungen von R. Panebianco (4) folgende Eigenschaften. Sie sind triklin. Winkel $\alpha = 44^{0}22'$, $\beta = 78^{0}49'$, $\gamma = 92^{0}5'$. Sie zeigen meistens Tafeln parallel (100). Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach (001). Die von diesem Körper abgegossene, oben erwähnte, ätherische Lösung hinterliefs nach dem Abdestilliren aus dem Wasserbade ein bald erstarrendes Oel, von welchem ein Harz mittelst kalten Alkohols abgesondert werden konnte. Aus heifsem Eisessig (unter Hinzufügung von Kohle), worin sie sich leicht löst, krystallisirt

(1) Gazz. chim. ital. **12**, 28. — (2) JB. f. 1881, 428. — (3) Daselbst. — (4) Gazz. chim. ital. **12**, 31 f.

sodann die Masse in fast farblosen Nadeln, die von etwas anhängendem Perchlorderivat durch Auflösen in kaltem Aether getrennt und endlich aus kochender Essigsäure umkrystallisirt werden können. Die so erhaltene Substanz hat die Zusammensetzung $C_{10}Cl_{10}N_2O$ *(Perchlorpyrocolltetrachlorid ?)*; aus Eisessig erscheint sie in perlmutterglänzenden, sternförmig vereinigten Prismen, welche nach R. Panebianco (1) trimetrisch sind. a : b : c = 2,20620 : 1 : 0,61196. Beobachtete Formen (100), (110), (101), (001); Combinationen (100)(110)(101); (100)(110)(001). Winkel (100) : (101) = 74°50′, (100) : (110) = 65°37′. Die Krystalle sind Pyramiden nach 100 und etwa dreimal so lang nach der Axe c als nach b ausgebildet. Dieses Chlorid schmilzt bei 195 bis 197° und verflüchtigt sich oberhalb seines Schmelzpunktes unter partieller Zersetzung. Läfst man auf *Perchlorpyrocoll* caustisches Kali in der Hitze wirken, so erhält man *α-Trichlorcarbopyrrolsäure,* $C_4Cl_3HN{-}COOH \cdot H_2O$ (2), die durch Schwefelsäure aus der alkalischen Masse abzuscheiden und aus Wasser umzukrystallisiren ist. Sie fällt daraus in feinen farblosen, langen, seideglänzenden Nadeln, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt ist nicht zu bestimmen, weil die Substanz bei 150° sich heftig zersetzt. Mit manchen Metallsalzen giebt sie Niederschläge. Das *Ammoniumsalz* bildet feine farblose Nadeln, das Baryumsalz, $(C_5Cl_3HNO_2)_2Ba \cdot H_2O$, weifse glänzende Schuppen, die am besten aus Alkohol zu reinigen sind. In Wasser sind sie wenig löslich. — Auf Perchlorpyrocoll (2 Thle.) wirkt Phosphorpentachlorid (4 Thle.) bei 250° derart ein, dafs eine Substanz der Formel C_5Cl_7NO gebildet wird, welche auf ihre Constitution nicht weiter untersucht wurde. Sie scheidet sich neben dem unveränderten Perchlorpyrocoll in fester Masse aus, welche letztere vom Phosphorchlorür durch Abgiefsen zu befreien und durch Wasser weiter zu reinigen ist. Um hieraus die neue Substanz rein zu gewinnen, behandelt man sie bei gewöhnlicher Temperatur mit

(1) Gazz. chim. ital. **12**, 33. — (2) α-Carbopyrrolsäure siehe JB. f. 1881, 423.

Aether, worin sie sich leicht löst und durch welche sie vom Perchlorpyrocoll getrennt wird. Später wird sie aus Eisessig umkrystallisirt und endlich sublimirt. Dieser Körper ist farblos, schmilzt in geschlossenen Röhren bei 146 bis 147°; sein Dampf besitzt einen charakteristischen campherähnlichen Geruch; in kochendem Eisessig ist er leicht, in Alkohol wenig, in Wasser nicht löslich. Nach R. Panebianco (1) krystallisirt er monoklin. $a : b : c = 0,73505 : 1 : 0,66191$; $\eta(+X : +Z) = 102^{\circ}10'50''$. Beobachtete Formen (110), (001), $(\bar{1}11)$. Combinationen (110)(001) sowie mit $(\bar{1}11)$. Winkel $(110):(001) = 80^{\circ}8'$, $(110):(1\bar{1}0) = 71^{\circ}23'$, $(001):(1\bar{1}1) = 53^{\circ}27'$. Doppelbrechung negativ; Neigungswinkel $\varrho < v$. Aus Eisessig oder Aether schiefst er stets mit sechs Flächen an. — Beim Eintragen von *Pyrocoll* in rauchende Salpetersäure und späterem Erwärmen erhält man *Dinitropyrocoll*, $C_{10}H_4(NO_2)_2N_2O_2$, welches aus Eisessig mittelst Thierkohle am besten zu reinigen ist. Es scheidet sich auf die Weise in gelben Flittern aus, die in Aether und Alkohol wenig, in Eisessig reichlich löslich sind. Beim Erhitzen zersetzt sich das Product ohne vorher zu schmelzen. Kali wirkt auf dieses Dinitropyrocoll derart ein, dafs *Mononitrocarbopyrrolsäure*, $C_4H_2(NO_2)HN\text{-}COOH \cdot H_2O$, entsteht. Man reinigt sie nach dem Ausziehen mittelst Aether aus der angesäuerten Masse durch Kochen mit Wasser und Thierkohle und verdampft sodann die wässerige Lösung über Schwefelsäure. Auf die Weise erhält man gelbliche mikroskopische Nadeln von Seidenglanz, welche das Molekül Krystallwasser durch längeres Stehen über Schwefelsäure verlieren und dann allmählich weifs werden. Sie sind in Wasser und Aether leicht löslich, schmelzen bei 144 bis 146° und geben mit einigen Metallsalzen Niederschläge. Das *Ammoniumsalz*, $C_4H_3(NO_2)N\text{-}COONH_4$, bildet gelbe Prismen oder lange Schuppen, das *Baryumsalz* orangefarbene Schuppen.

(1) Gazz. chim. ital. **12**, 38.

E. v. Gerichten (1) machte Mittheilungen über eine betaïnartige Verbindung des *Pyridins*, das *Pyridinbetaïn*, $C_5H_5N=(-CH_2-COO-)$. Dieselbe erhält man durch vorsichtiges Erhitzen von Pyridin (10 g) mit Monochloressigsäure (20 g) auf dem Wasserbade. Es entsteht dadurch ein dunkelgelber Syrup, der allmählich nach fortgesetztem Erhitzen zu flachen weifsen Nadeln erstarrt. Diese verwandeln sich nach dem Abpressen und mehrfachen Umkrystallisiren aus Wasser in farblose glasglänzende rhombische Tafeln. Sie bestehen aus *chlorwasserstoffs. Pyridinbetaïn*, $C_5H_5N=(-CH_2-COO-).HCl$. Dasselbe ist in Wasser und heifsem Alkohol leicht, in kaltem schwer, in Aether nicht löslich, schmilzt zwischen 202 und 205° unter stürmischer Gasentwicklung (Kohlensäure und Chlormethyl) zu einer braunen Flüssigkeit und zersetzt sich beim Verdampfen mit Natronlauge unter Bildung von Pyridin. Mit Platinchlorid und etwas Salzsäure erhält man daraus nach längerem Stehen das *Platindoppelsalz*, $[C_5H_5N(CH_2-COO)]_2.2HCl.PtCl_4$, welches orangerothe derbe Krystalle zeigt. Diese sind in kaltem Wasser ziemlich, in heifsem leicht, in Alkohol nicht löslich. Das freie *Pyridinbetaïn* läfst sich aus dem salzs. Salz durch Digestion mit frisch gefälltem Silberoxyd, sowie Verdampfen des Filtrates (nach der Zersetzung) auf dem Wasserbade gewinnen. Es zeigt glänzende rhombische Tafeln der Formel $C_5H_5N=(-CH_2-COO-).H_2O$, die bei 100° das Krystallwasser verlieren, in Wasser und heifsem Alkohol leicht und in Aether nicht löslich sind. Beim Erhitzen auf 150° zersetzt sich der Körper unter theilweisem Schmelzen; mit Natriumamalgam färbt sich seine wässerige Lösung intensiv blau. — Auch ein *Dibrompyridinbetaïn* kann man durch tagelanges Erhitzen von Dibrompyridin mit Monochloressigsäure im Rohr auf dem Wasserbade gewinnen. Das *salzs. Salz* scheidet sich aus der Reactionsmasse nach wiederholtem Verdampfen (beziehungsweise Aufnehmen mit Wasser) und späterem Hinzufügen von ein paar Tropfen concentrirter Salzsäure zu der roth gewordenen Flüssigkeit in kugelförmig ver-

(1) Ber. 1882, 1251; Monit. scientif. [3] 12, 1181.

wachsenen, fast farblosen Nadeln aus. Dieselben schmelzen bei 193° unter vorhergehender Zersetzung zu einer schwarzen Flüssigkeit, scheiden beim Kochen mit Natronlauge unter Rothfärbung Dibrompyridin ab und liefern ein *Platinsalz* in braunen grofsen Prismen. — *Chinolin* scheint mit Monochloressigsäure ebenfalls ein Betaïn : *Chinolinbetaïn* zu bilden. Wenigstens gelang es, ein *Platinsalz*, $(C_{11}H_{9}NO_{2})_{2}.2\,HCl.PtCl_{4}.2\,H_{2}O$, aus dem Product darzustellen, das in sternförmig vereinigten, orangegelben Nadeln aus Wasser krystallisirte.

A. Hantzsch (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die Einwirkung von *Acetessigäther* auf *Aldehydammoniak* ausführlicher veröffentlicht und Weiteres über die Constitution der *Collidindicarbonsäure* mitgetheilt. Die früher erwähnte Verbindung $C_{14}H_{21}NO_{4}$ ist als *Dihydrocollidindicarbonsäure-Diäthyläther* zu bezeichnen. Sie bildet sich folgender Gleichung gemäfs : $2\,C_{6}H_{10}O_{3} + C_{2}H_{7}NO = 3\,H_{2}O + C_{14}H_{21}O_{4}N$. Zur Darstellung derselben erwärmt man daher dieser Gleichung entsprechend 52 g Acetessigäther mit 13,5 g Aldehydammoniak in einem Becherglase über der directen Flamme. Wenn die Reaction beginnt, hört man zunächst mit dem Erwärmen auf, fährt später wieder damit fort u. s. w., bis man endlich die dicklich gewordene Flüssigkeit kurze Zeit hindurch unter Umrühren kocht. Sodann wird zu dem noch heifsen Gemisch das gleiche Volum verdünnter Salzsäure hinzugefügt, die erhaltene feste Masse abgesaugt, gewaschen (anfangs mit verdünnter Salzsäure) und aus möglichst wenig Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Gegenüber der vorjährigen Angabe ist zu erwähnen, dafs der Körper oberhalb 315° unter Zersetzung siedet. Er schmilzt, wie angeführt, bei 131°, löst sich in Wasser kaum, schwer in Aether und Schwefelkohlenstoff und reichlich in siedendem Alkohol. Das Bromderivat, $C_{14}H_{19}Br_{4}O_{4}N$, ist als *Dibromhydrocollidindicarbonsäureäther - Dibromid* zu bezeichnen. Es wird zweckmäfsig in Schwefelkohlenstofflösung bereitet; nach dem Umkrystallisiren aus warmem Alkohol schmilzt es bei

(1) Ann. Chem. 215, 1. — (2) JB. f. 1881, 586.

88° und zeigt es im Uebrigen gelbe glänzende Prismen. Dieselben werden durch rauchende Salzsäure (allerdings erst bei 160 bis 170°) unter Entbindung von Gasen in eine schlammige braune Masse, durch alkoholisches Kali in eine ähnliche Substanz verwandelt; einfache Zersetzungsproducte traten dabei nicht auf. Die früher als $C_{14}H_{15}Br_4O_4N$ bezeichnete Verbindung wird jetzt als *Dibromcollidindicarbonsäureäther-Dibromid*, $C_8H_7Br_2(COOC_2H_5)_2N.Br_2$, aufgefafst und ihr in Folge dessen die empirische Formel $C_{14}H_{17}Br_4O_4N$ gegeben. Sie krystallisirt aus Aether oder Alkohol in flächenreichen spitzen Formen vom angegebenen Schmelzpunkt (102°). — Läfst man auf Hydrocollidindicarbonsäureäther in Chloroform trockenes Chlor wirken, so erhält man *Pentachlorcollidindicarbonsäureäther-Dichlorid*, welches nach dem Abdunsten des Chloroforms vom Rohproduct und mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol feine wollige Nadeln vom Schmelzpunkt 149 bis 150° zeigt. — Von dem *Collidindicarbonsäure-Diäthyläther*, welcher als ein hellgelbes, nicht erstarrendes und mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges Oel von nicht unangenehmem Geruch und dem spec. Gewicht 1,087 bei 15° beschrieben wird, konnten, da er sich mit schwach basischen Eigenschaften behaftet zeigte, einige Salze bereitet werden; nämlich : das *chlorwasserstoffs. Salz*, $C_{14}H_{19}O_4N.HCl$ (hygroskopische Krystallmasse), *Platindoppelsalz*, $(C_{14}H_{19}O_4N)_2.2HCl.PtCl_4$ (orangerothe, bei 184° schmelzende Tafeln), *salpeters. Salz*, $C_{14}H_{19}O_4N.HNO_3$ (glasglänzende, bei 92° schmelzende Nadeln), *jodwasserstoffs. Salz*, $C_{14}H_{19}O_4N.HJ$ (dunkel gefärbte, zwischen 170 und 173° unter Zersetzung schmelzende Blättchen), welches letztere ein *Trijodid* $C_{14}H_{19}O_4N.HJ.J_2$ bildet, das mittelst Jodtinctur aus der alkoholischen Lösung desselben entsteht. Dieses Trijodid krystallisirt in stumpfen, tetragonalen, violetten Pyramiden. Eine *Jodmethylverbindung* $C_{14}H_{19}O_4N.CH_3J$ läfst sich direct aus den Componenten ohne Verdünnungsmittel durch mehrstündiges Erhitzen auf 100° erhalten; aus alkoholischer Lösung fällt sie durch Aether in Form feiner weifser Nädelchen aus, welche bei 138° schmelzen. Zum Unterschiede von dem Hydroäther ist der Collidindicarbonsäure-

äther eine sehr beständige Verbindung, die weder von rauchender Salzsäure noch alkoholischem Ammoniak, selbst nicht bei 150°, angegriffen wird. — Die Säure $C_8H_9N(COOH)_2$, *Collidindicarbonsäure* = $C_5N(CH_3)_3(COOH)_2$, entsteht durch Verseifung des entsprechenden Diäthyläthers mit alkoholischem Kali. Aus heifsem Wasser scheidet sie sich in verfilzten Nädelchen ab, in Alkohol und Aether ist sie sehr wenig löslich. Folgende Salze wurden davon bereitet : *Kaliumsalz* (zerfliefslich), *Calciumsalz* (+ H_2O, rhombische Nadeln), *Baryumsalz* (+ $3H_2O$), *Magnesiumsalz*, *Silbersalz* (gelatinöser Niederschlag) und die *Kupfersalze*, $2C_8H_9N(CO)_2O.3CuO.11H_2O$ (blafsgrüner Niederschlag), sowie $C_8H_9N(CO)_2O.3CuO$ (lichtblau), von denen das letztere durch Kochen mit der Fällungsflüssigkeit aus jenem entsteht. Collidindicarbonsäure verbindet sich wie Pyridincarbonsäure (1) auch mit Säuren; es wurde die *Chorwasserstoffverbindung* $C_8H_9N(COOH)_2.HCl$ (grofse glänzende Krystalle) und das *Platindoppelsalz* $(C_{10}H_{11}O_4N)_2.2HCl.PtCl_4$ daraus bereitet. Erhitzt man das Kaliumsalz der Collidindicarbonsäure mit der doppelten Menge von nicht ganz wasserfreiem Kalk in einem Verbrennungsrohr, so destillirt ein *Collidin*, welches weder mit dem gewöhnlichen (Siedepunkt 176°) noch mit den bisher dargestellten Isomeren (2) identisch erscheint. Das neue Collidin bezeichnet Er mit *β-Collidin*, während Er das gewöhnliche (aus Aldehydammoniak, Aldehydin) (3) *α-Collidin* nennt. β-Collidin siedet zwischen 171 und 172°, besitzt das spec. Gewicht 0,917 bei 15°, bräunt sich an der Luft und ist in Wasser reichlich löslich und zwar in kaltem leichter als in warmem. Das *Platindoppelsalz*, $(C_8H_{11}N)_2.2HCl.PtCl_4$, ist ein gelber krystallinischer Niederschlag, das *jodwasserstoffs. Salz*, $C_8H_{11}N.HJ$, zeigt derbe Prismen, das *Golddoppelsalz*, $C_8H_{11}NHCl.AuCl_3$, gelbe wollige Nädelchen, die bei 112 bis 113° schmelzen, das *Dichromat*, $C_8H_{11}N.H_2Cr_2O_7$, in

(1) Weidel, Picolinsäure, JB. f. 1879, 999. — (2) JB. f. 1879, 408 und f. 1880, 523 f.; vgl. übrigens JB. f. 1881, 928 (Cahours und Étard). — (3) JB. f. 1870, 803.

siedendem Wasser lösliche grofse rothgelbe Krystalle. — Läfst man auf *Dihydrocollidindicarbonsäureäther* in verdünnter ätherischer Lösung gasförmigen Chlorwasserstoff wirken, so entsteht Collidindicarbonsäure-Diäthyläther, während nach Früherem (1) ohne die Verdünnung mit Aether ersterer unter Abspaltung von Chloräthyl u. s. w. zerstört wird. Mit 25 procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt, spaltet indefs der Dihydrocollidindicarbonsäure-Diäthyläther 1 Mol. Chloräthyl ab und geht dadurch in *Dihydrocollidinmonocarbonsäure-Aethyläther*, $C_8H_{11}N=(H, COOC_2H_5)$, über. Zur Ausübung der Reaction rührt man die Säure mit dem Aether zum dicken Brei zusammen und erwärmt diesen auf dem Wasserbade so lange, bis das Aufschäumen nachgelassen hat und die Masse eine dicke Syrupconsistenz zeigt. Dieselbe wird danach in angesäuertes Wasser eingetragen, mit Aether ausgeschüttelt, die wässerige Flüssigkeit alkalisch gemacht und sodann mit Wasserdampf destillirt. Aus dem erhaltenen Destillat läfst sich nach Zusatz von Kalilauge durch Aether ein Oel ausziehen, welches, da es basische Eigenschaften zeigte, ins *Platinsalz* verwandelt wurde. Durch die Analyse des letzteren, $(C_{11}H_{17}O_2N)_2 . 2\,HCl . PtCl_4$, erwies es sich als Dihydrocollidinmonocarbonsäureäther. Sein Platinsalz zeigt kleine hellbraune Nadeln; leitet man in seine alkoholische Lösung salpetrige Säure, so entsteht *Collidinmonocarbonsäure-Aethyläther*, $C_8H_9N=(H, COOC_2H_5)$, welcher gleichfalls nur durch das *Platinsalz* $(C_{11}H_{15}O_2N)_2 . 2\,HCl . PtCl_4$ charakterisirt wurde. Dieses zeigt rothgelbe, bei 194° unter Zersetzung schmelzende Prismen. — Erhitzt man Dihydrocollidindicarbonsäureäther mit verdünnter Salzsäure auf 120 bis 130°, so wird zwar der gröfste Theil desselben völlig zersetzt, ein anderer indefs unter Bildung von Kohlensäure und Chloräthyl in *Dihydrocollidin* $C_5H_2(CH_3)_3NH_2$ verwandelt. Man benutzt zur Reaction auf 13,5 g Substanz je 15 ccm 25 procentiger Salzsäure und Wasser und erhitzt mehrere Stunden; vom Reactionsproduct trennt man danach die obere braune Schicht ab, säuert diese

(1) JB. f. 1881, 587.

mit etwas Salzsäure an und destillirt mit Wasserdampf. Aus dem Rückstand destillirt man von Neuem mit Wasserdampf nach Zusatz von Kali die Base ab und zieht diese aus dem Destillat durch Aether aus. Nach dem Fractioniren stellt das Dihydrocollidin eine farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit vor vom Siedepunkte zwischen 175 und 180°. Das *Platinsalz,* $(C_8H_{13}N)_2 . 2HCl . PtCl_4$, krystallisirt aus Alkohol in feinen, fast weifsen mikroskopischen Nadeln, die bei 200° unter Zersetzung sich schwärzen; das *jodwasserstoffs. Salz,* $C_8H_{13}N . HJ$, zeigt glänzende kleine Prismen. Neben dieser Base bildet sich bei der besprochenen Reaction, und zwar meist vorwiegend, ein Condensationsproduct : *Tetrahydrodicollidin,* $C_{16}H_{26}N_2$, welches aus den höher siedenden Fractionen abgeschieden werden kann. Dasselbe siedet zwischen 255 und 260°; das *jodwasserstoffs. Salz,* $C_{16}H_{26}N_2 . HCl$, krystallisirt schwierig, ebenso wie das *Platindoppelsalz,* $C_{16}H_{26}N_2 . 2HCl . PtCl_4$. Aus dem nach Obigem mit Wasserdampf bewirkten sauren Destillat der Reactionsmasse kann durch Ausziehen mit Aether u. s. w. noch ein *Keton* $C_8H_{12}O$ gewonnen werden, eine angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 208 bis 209°, die mit Brom in Schwefelkohlenstoff ein Oel bildet, welches letztere durch weitere Einwirkung von Brom in das *Tetrabromid* $C_8H_8Br_4O$ übergeht. — Zur Aufklärung der Constitution der oben abgehandelten *Collidindicarbonsäure* wurde deren Kaliumsalz (28,5 g) mit Kaliumpermanganat (31,6 g in 1 bis $1^1/_2$ Liter Wasser) derart oxydirt, dafs durch die siedende Flüssigkeit ein langsamer Strom Kohlensäure geleitet wurde. Aus der später (nach ein bis zwei Stunden) vom Braunstein heifs abfiltrirten Flüssigkeit läfst sich durch Bleinitrat das Bleisalz einer Säure : *Lutidintricarbonsäure,* $C_5(CH_3)_2N(COOH)_3 . 2H_2O$, fällen. Letztere scheidet sich aus siedendem Wasser in harten Krusten ab (mikroskopische Rhomboëder), wird bei 120° wasserfrei und schmilzt bei 212° unter stürmischer Entbindung von Kohlensäure. Mit Eisenchlorid giebt sie keine Färbung, sondern einen gelblichen Niederschlag; das *Baryumsalz* (wahrscheinlich + $4H_2O$) zeigt mikroskopische Nadeln, das *Calciumsalz* (+ $4H_2O$) eine leicht

lösliche amorphe Masse, das *Magnesiumsalz* (+ 5 H_2O) ebenfalls eine amorphe Masse; das *Silbersalz* entsteht als schleimiger, lichtempfindlicher Niederschlag. Auch ein zweifach-saures *Kaliumsalz*, $C_7H_6N(COOH)_2COOK.2H_2O$, gelang es, und zwar als Nebenproduct von der Bereitung der unten zu erwähnenden Picolintetracarbonsäure, zu erhalten. Erhitzt man das rohe lutidintricarbons. Kaliumsalz (aus der Oxydationsmasse) mit Kalk, so entsteht *Lutidin*. — Kocht man die Collidindicarbonsäure mehrere Stunden hindurch mit dem Permanganat, so entsteht *Picolintetracarbonsäure*, $C_5(CH_3)N(COOOH)_4.2H_2O$. Diese wird mittelst des *zweifach-sauren Kaliumsalzes* gereinigt und stellt man letzteres aus dem concentrirten Filtrat von der oxydirten Flüssigkeit auf die Weise dar, dafs man es mit concentrirter Salpetersäure versetzt. Der entstehende krystallinische Niederschlag bildet nach der Reinigung aus Wasser das Kaliumsalz der Formel $C_5(CH_3)N(COOH)_2(COOK)_2.4H_2O$, welches in rhombischen Tafeln anschiefst. Die freie, aus letzterem durch Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether bereitete Säure zeigt glänzende Prismen, welche das Krystallwasser bei 120° verlieren und bei 199° unter lebhafter Zersetzung schmelzen. In Wasser ist sie leicht, weniger in Alkohol und schwer in Aether löslich. Das *dreifach-saure Kaliumsalz* (+ 2 H_2O) zeigt spiefsige Nadeln, das *Calciumsalz* (+ 4 H_2O) sowie das *Magnesiumsalz* (+ 6 H_2O) sind sehr schwer lösliche Massen. Durch Glühen mit Kalk wird das rohe Kaliumsalz zu *Picolin* zerlegt. — Endlich wurde auch *Pyridinpentacarbonsäure*, $C_5N(COOH)_5.2H_2O$, bei der verlängerten Oxydation der Picolindicarbonsäure erhalten. Zweckmäfsig nimmt man dazu, um keine Oxalsäure zu bilden, eine geringere Menge von Kaliumpermanganat als der Oxydationsgleichung entsprechend (38 g auf 12 g collidindicarbons. Kalium). Die neue Säure wird gleichfalls aus ihren sauren, unten beschriebenen, nach obiger Weise darstellbaren Kaliumsalzen abgeschieden. Sie krystallisirt in mikroskopischen Nadeln, ist in Wasser sehr leicht, in Aether sehr schwierig löslich, wird bei 120° wasserfrei und zersetzt sich zwischen 200 und 220°, ohne vorher zu schmelzen. Mit Eisenoxydulverbin-

dungen geben ihre Salze im Ueberschufs eine dunkelrothe Färbung, welche durch Essigsäure langsam ins Violett übergeht, wonach ein violetter Niederschlag entsteht. Das *vierfach-saure Kaliumsalz* (+ 3 H_2O) bildet glänzende harte Nadeln, die bei 150° wasserfrei werden. Beim raschen Abkühlen der gesättigten Lösung scheidet es sich in weichen seideglänzenden Fasern mit 2 Mol. Wasser ab. Auch das *dreifach-saure Kaliumsalz,* welches sich in den Mutterlaugen des obigen Salzes findet, krystallisirt bei langsamer Krystallisation in harten würfelartigen Formen mit 4 Mol., bei rascher Krystallisation ähnlich, aber mit $3^1/_2$ Mol. Wasser. Das *neutrale Kaliumsalz* kann man durch Eindampfen der sauren Salze mit Kaliumacetat, wobei Essigsäure frei wird, gewinnen; später mufs die feuchte Masse noch auf 120° erwärmt und das trockene Salz zur Entfernung des überschüssigen Kaliumacetats mit Alkohol ausgekocht werden. Das neutrale pyridinpentacarbons. Kalium ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol nicht löslich; an feuchter Luft zerfliefst es. Das *Baryumsalz* (+ $5^1/_2$ H_2O) ist völlig unlöslich, das *Calciumsalz* (+ 6 H_2O) und das *Magnesiumsalz* (+ 6 H_2O) sind sehr schwer löslich; auch das *dreifach-saure Calciumsalz* (+ $^1/_2$ H_2O) ist ein schwer lösliches sandiges Pulver. Das *Calcium-Ammoniumsalz*, $C_5N[(COO)_2Ca]_2COONH_4 . 5 H_2O$, endlich bildet sich durch Zusatz von Pyridinpentacarbonsäure zu einer ammoniakalischen Lösung von Chlorcalcium als unlöslicher schleimiger Niederschlag, der bei 150° in das *einfach-saure Calciumsalz* übergeht. Da bei lang andauernder Einwirkung von Permanganat auf Picolindicarbonsäure, namentlich mit theoretischen Mengen des letzteren, Oxalsäure entsteht, so lassen sich manchmal aus einem derartigen Oxydationsproduct durch Salpetersäure in der oben bezeichneten Weise harte dicke rhombische Prismen gewinnen, bestehend aus einem Doppelsalz von *vierfach-saurempyridinpentacarbons.* und *einfach-oxals. Kalium*, $C_5N(COOH)_4COOK . C_2O_2(OH)OK . 5 H_2O$. Beim Erhitzen von Salzen der Pyridinpentacarbonsäure mit Kalk entsteht *Pyridin.* — In der Originalabhandlung werden den obigen Collidinderivaten von Hantzsch noch entsprechende Structurformeln gegeben.

Nach einer kurzen Mittheilung von E. Zanoni (1) gewinnt man *β-Methylpyridin (β-Picolin)* auf die Weise, dafs man 10 g Acetamid in 32 g Glycerin löst, allmählich mit 25 bis 27 g Phosphorsäureanhydrid versetzt und am Rückflufskühler im Sandbade 40 bis 50 Stunden hindurch erhitzt. Das Picolin siedete (2) bei 144 bis 146° und liefs sich durch Oxydation in *Nicotinsäure* (3) verwandeln.

C. G. Williams (4) hat Seine (5) Untersuchungen über *β-Lutidin* auch in einem anderen Journal veröffentlicht.

A. Wurtz (6) hat auf verschiedene *Amine Aethylenchlorhydrin* wirken lassen. — Erhitzt man im verschlossenen Rohr *Aldehydin (Collidin)* (7) mit dem Aethylenchlorhydrin zu gleichen Molekülen unter Hinzufügung eines dem Aldehydin gleichen Theiles Wassers auf 100°, so erhält man eine Base: *Oxäthylaldehydin*, $C_8H_{11}N=(Cl, OC_2H_5)$. Diese läfst sich aus dem Rohproduct nach dem Erschöpfen desselben mit Aether (welcher etwas unangegriffenes Aldehydin und Aethylenchlorhydrin fortnimmt) durch Abdampfen im Vacuum gewinnen. Im reinen Zustande wurde sie nicht dargestellt, dagegen liefs sich leicht daraus das *Chloroplatinat* $[C_8H_{11}N(Cl, OC_2H_5)]_2 . PtCl_4$ bereiten, welches schöne orangerothe klinorhombische Krystalle bildet, die in warmem Wasser ziemlich löslich sind. — Behandelt man *α-Collidin* (8) in oben beschriebener Weise, so erhält man eine Base: *Oxäthyl-α-collidin*, deren *Platinsalz* $(C_{10}H_{16}NOCl)_2 . PtCl_4$ weniger löslich ist, als das obige isomere und eine orangegelbe Farbe besitzt. Durch Kochen mit Wasser zersetzt sich das Salz zu demjenigen der Formel $(C_{10}H_{15}NOCl)_2 . PtCl_2$: *Oxäthyl-α-collidin-Chloroplatinit*, welches braune Schuppen zeigt. Wird das ursprüngliche Platinsalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt und

(1) Ber. 1882, 528 (Ausz.). — (2) Vgl. JB. f. 1879, 657. — (3) JB. f. 1877, 879; vgl. auch JB. f. 1879, 999. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **33**, 159. — (5) JB. f. 1881, 430. — (6) Compt. rend. **95**, 263; Lond. R. Soc. Proc. **33**, 448; Chem. News **45**, 157. — (7) JB. f. 1870, 803. — (8) Isomeres Collidin? JB. f. 1880, 523 f.; vgl. auch Hantzsch, diesen JB. S. 493 und JB. f. 1879, 408.

das Filtrat mit Goldchlorid gefällt, so entstehen zerfliefsliche dunkelgelbe Krystalle von *Oxäthyl-a-collidin-Goldchlorid*, $C_{10}H_{16}NOCl.AuCl_3$, die in viel kochendem Wasser löslich sind. — *Chinolin* aus Cinchonin gab in analoger Weise mit Aethylenchlorhydrin *Oxäthylchinolin*, dessen *Chlorür*, $C_9H_7N(Cl, OC_2H_5)$, man direct aus der wässerigen Lösung der Reactionsmasse (nach dem Ausschütteln mit Aether) durch Verdampfen erhalten kann. Dasselbe bildet nach der Reinigung mittelst Thierkohle grofse farblose Prismen von bitterem Geschmack, die hygroskopisch, leicht löslich in Alkohol und Wasser und unlöslich in Aether sind. Mit *Quecksilberchlorid* verbindet es sich zu glänzenden farblosen Blättchen der Formel $C_{11}H_{12}NOCl.HgCl_2$, mit *Goldchlorid* zu gelben mikroskopischen Krystallen, $C_{11}H_{12}NOCl.AuCl_3$, die sich wie das *Platinsalz*, $(C_{11}H_{12}NOCl)_2PtCl_4$, in viel kochendem Wasser lösen. Letzteres Salz zeigt orangefarbene opake Krystalle.

O. Lüdecke (1) hat das *chlorwasserstoffs. Diacetonalkamin-Platinchlorid* (2) gemessen. Es ist monoklin. a : b : c = 1,1722 : 1 : 1,8138; β = 82°0′. Beobachtete Flächen : 0P (001); —P(111); +P($\bar{1}$11); ∞P∞(100); —$^2/_3$P∞(203); $^1/_3$P(11$\bar{3}$). Es bildet meist tafelförmige dunkelrothe Blättchen nach (001), an den Seiten begrenzt von (111) und theilweise noch von (100). Die Spaltbarkeit ist sehr vollkommen nach (001). Beobachtete Winkel : (111) : (1$\bar{1}$1) = 85°8′, ($\bar{1}$11):(111) = 73°54′, (001) : (111) = 62°46′. — Derselbe (3) fand *chlorwasserstoffs. Pseudotriacetonalkamin-Platinchlorid* (4) rhombisch krystallisirend. a : b : c = 0,8332 : 1 : 0,4594. Beobachtete Flächen : ∞$\breve{P}$∞(010); ∞$\bar{P}$∞(100); ∞P(110); $\breve{P}$∞(011). Winkel (110) : (1$\bar{1}$0) = 79°36′; (01$\bar{1}$) : (011) = 49°21. — Nach Demseben (5) krystallisirt *Benzaldiacetonamin* (6) monoklin. a : b : c = 0,7303 : 1 : 0,3940; β = 84°5′. Beobachtete Formen:

(1) Zeitschr. Kryst. 6, 264. — (2) JB. f. 1876, 685. — (3) Zeitschr. Kryst. 6, 266. — (4) JB. f. 1876, 686. — (5) Zeitschr. Kryst. 6, 266. — (6) JB. f. 1878, 446.

∞P(110); P($\bar{1}$11); ∞P∞(010); ∞P2(120); 2P2(121). Aus ätherischer Lösung krystallisirt der Körper säulenförmig, nach ∞P ausgebildet. Winkel : ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 39°40,8′, ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$10) = 59°39′, (110) : (1$\bar{1}$0) = 71°59,2′.

L. J. Erikson (1) fand, dafs der schwefelhaltige krystallinische Körper, der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf *Thialdin* entsteht (2), *α-Acetthialdehyd* (3) sei. Neben diesem Körper scheint sich zugleich, und zwar beim Erhitzen von Thialdin mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr auf dem Wasserbade, eine Verbindung der Formel $(C_2H_4)_3S_2O$ zu bilden. Von dieser wird der Acetthialdehyd durch Umkrystallisiren aus Alkohol (in welchem er schwieriger wie jene löslich ist) getrennt. Hiernach scheint das Thialdin eine Imidverbindung folgender *Constitution* $NH(-C_2H_4S-)_2C_2H_4$ zu sein, welche sich durch Wasseraufnahme folgendermafsen zerlegen könnte: $NH(-C_2H_4S-)_2C_2H_4 + H_2O = NH_3 + O{=}(C_2H_4S)_2{=}C_2H_4$.

Aromatische Amine.

A. R. Leeds (4) stellte eine Reihe von Verbindungen *aromatischer Amine* mit *Metallsalzen* allgemein durch directe Einwirkung der Körper auf einander dar. — *Anilin-Antimonchlorür* $(C_6H_7N)_3 . SbCl_3$ wurde schon von Schiff (5) aus entsprechenden Antheilen der Componenten unter Erhitzen dargestellt. Leeds fand indefs, dafs die betreffenden Angaben nicht zutrafen. Nach Ihm zeigt es nach dem Waschen mit Alkohol weifse Nadeln, welche selbst bei 240° noch nicht schmelzen, sich aber bei dieser Temperatur zersetzen. Durch Salzsäure wird es in seine Bestandtheile zerlegt, unter Entstehung

(1) Bull. soc. chim. [2] **38**, 129. — (2) Brusewitz und Cathander, JB. f. 1866, 422 f. — (3) Klinger, JB. f. 1878, 616. — (4) Am. Chem. Soc. J. **3**, (1882). — (5) JB. f. 1863, 413 (chlorwasserstoffs. Stibanil).

von Anilinchlorhydrat; mit Wasser zersetzt es sich gleichfalls. Auch bei gewöhnlicher Temperatur läfst sich die Bildung dieses Körpers erwirken. *Anilin-Antimonchlorid,* $(C_6H_7N)_5 . SbCl_5$, in analoger Weise bereitet, gleicht dem vorhergehenden Salz. — Auch *Anilin-Arsenchlorür* $(C_6H_7N)_3AsCl_3$ zeigt andere Eigenschaften als die von Schiff (oben) angegebenen. Es entsteht bei gewöhnlicher Temperatur unter beträchtlicher Erhöhung derselben und erhält man weifse, aus Alkohol umzukrystallisirende Krystalle. Zum Schmelzen sind diese nicht zu bringen, sie sublimiren aber im Vacuum bei etwa 205° unter theilweiser Zersetzung; durch Chlorwasserstoff werden sie wie das Antimonsalz zerlegt. — *Anilin-Cadmiumchlorid* $(C_6H_7N)_2 . CdCl_2$ wurde mittelst Erhitzen und eines Ueberschusses von Anilin bereitet. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln (Wasser, Alkohol, Aether) sowie Chloroform ist das Salz unlöslich, dagegen kann es aus Chlorcalciumlösung krystallisirt erhalten werden, woraus es in feinen weifsen Nadeln anschiefst. Ganz analog gewinnt man die entsprechenden Verbindungen : *Anilin-Cadmiumbromid* $(C_6H_7N)_2 . CdBr_2$ und *Anilin-Cadmiumjodid* $(C_6H_7N)_2 . CdJ_2$, welches letztere auch aus Chlorammonium umkrystallisirt werden kann; beide ähneln dem Chlorid sehr. *Anilin-Cadmiumnitrat* $(C_6H_7N)_2 . Cd(NO_3)_2$ zeigt weifse Nadeln, wenn es nach seiner Entstehung vom Ueberschufs des Anilins durch Waschen mit Alkohol befreit wurde. — *Anilin-Calciumchlorid* $(C_6H_7N)_2 . CaCl_2$ krystallisirt aus Alkohol, worin es leicht löslich ist, in grofsen, völlig farblosen Prismen, die auch in Wasser leicht löslich sind. — *Anilin-Kobaltchlorür* $(C_6H_7N)_2 . CoCl_2$ bildet sich unter beträchtlicher Temperaturerhöhung (von 18,5 auf 104,5°) durch Zusammenbringen der Ingredienzien (1). Aus Alkohol krystallisirt es in rothen rhombischen Tafeln oder prismatischen Nadeln, durch Wasser wird es zerlegt. — *Anilin-Eisenchlorür* $(C_6H_7N)_2 . FeCl_2$ fällt aus Alkohol in gelblichen Nadeln aus. — *Anilin-Manganchlorür* $(C_6H_7N)_2 . MnCl_2$ scheidet sich in rhombischen Tafeln aus gemischten alkoholischen Lösungen der

(1) Vgl. Lippmann und Vortmann, JB. f. 1878, 461; f. 1879, 400.

Componenten aus. Das entsprechende *Anilin-Manganbromür* $(C_6H_7N)_2 . MnBr_2$ bildet farblose, das *Anilin-Manganjodür* $(C_6H_7N)_2 . MnJ_2$ diesem ähnliche Krystalle. — *Anilin-Quecksilberchlorid* $(C_6H_7N)_2 . HgCl_2$ (1) erhielt Er durch Zusammenbringen der Componenten (Temperaturerhöhung von 24° auf 106°) sowie Umkrystallisiren aus Alkohol; die Verbindung $NC_6H_5Hg . HCl$ *(Mercuridphenylammonchlorür)* wurde ebenfalls nach Forster (2) bereitet. Im Gegensatz zu Schiff (1) sowie Klein (3) konnte Er ein *Anilin-Quecksilberjodid* der Formel $(C_6H_7N)_2 . HgJ_2$ nicht erhalten, da die anfänglich scheinbar entstandene Verbindung sich bei der versuchten Reinigung zersetzte. Gleichfalls gegenüber Schiff (1) liefs sich weder *Anilin-Quecksilberoxydnitrat*, noch *Anilin-Quecksilberoxydulnitrat* darstellen. — *Anilin-Nickelchlorür* $(C_6H_7N)_2 . NiCl_2$ entstand direct und schied sich aus Alkohol ohne Krystallalkohol (4) in grünen Nadeln aus. — *Anilin-Zinnchlorür* $(C_6H_7N)_2 . SnCl_2$ und *-Zinnchlorid* $(C_6H_7N)_2 . SnCl_4$ wurden nach Schiff (1) erhalten; *Anilin-Zinnjodür* $(C_6H_7N)_2 . SnJ_2$ krystallisirt aus Alkohol in graulich-weifsen Nadeln. — *Anilin-Titanchlorid* $(C_6H_7N)_4 . TiCl_4$, mittelst Dämpfe von Titanchlorid bereitet, ist zunächst eine röthliche harte Masse, welche aus Alkohol weifse federartige Krystalle zeigt. — *Anilin-Uranylchlorid* $(C_6H_7N)_2 . UrO_2Cl_2$ entsteht in alkoholischen Lösungen in gelben, aus Alkohol krystallisirbaren Nadeln. — Bei der Bildung von *Anilin-Zinkjodid* $(C_6H_7N)_2 . ZnJ_2$ direct aus den Componenten stieg die Temperatur von 17,5° auf 63°. Aus Alkohol setzt es sich in prismatischen perlglänzenden Nadeln ab. Das analoge *Zinkbromid*-Salz $(C_6H_7N)_2 . ZnBr_2$ bildet sich unter ähnlicher Temperaturerhöhung (von 16° auf 62°) und gleicht der vorigen Verbindung. — Eine Zinksulfatverbindung nach Schiff (1) konnte nicht erhalten werden; ebensowenig gelang es, Verbindungen des Anilins mit Aluminium-, Baryum-, Chrom-, Kupfer-, Blei-, Magnesium-, Palladium-, Platin-, Kalium-, Strontiumsalzen sowie mit Eisenchlorid und -sulfat oder Mangansulfat

(1) Schiff, JB. f. 1863, 412 f. — (2) JB. f. 1874, 744. — (3) JB. f. 1880, 525. — (4) Vgl. Lippmann und Vortmann, JB. f. 1879, 400.

darzustellen. — Auch Verbindungen des *p-Toluidins* mit Metallsalzen hat Leeds bereitet. *p-Toluidin-Cadmiumnitrat* $(C_7H_9N)_2$. $Cd(NO_3)_2$ entsteht direct aus dem Componenten; aus Alkohol oder Benzol krystallisirt es in weifsen, blattartig zusammengelegten Nadeln. Das analoge *p-Toluidin-Cadmiumbromid* $(C_7H_9N)_2$. $CdBr_2$, mittelst alkoholischer Lösungen gewonnen, ist weifs und krystallinisch; das in entsprechender Weise entstehende *p-Toluidin-Cadmiumjodid* $(C_7H_9N)_2 . CdJ_2$ zeigt prismatische weifse Nadeln. — *p-Toluidin-Quecksilberoxydulnitrat* $(C_7H_9N)_2 . Hg_2 (NO_3)_2$ scheidet sich aus wässerigen angesäuerten Lösungen der Nitrate der Componenten in opaken weifsen Nadeln aus; in heifsem Wasser löst es sich leicht. Das entsprechende Quecksilberoxydsalz liefs sich nicht erhalten. *p-Toluidin-Quecksilberchlorid* (1) erhält man aus alkoholischen Lösungen als Präcipitat, das aus Chlorammonium in weifsen zolllangen Nadeln krystallisirt und auch in Alkohol sich löst. *p-Toluidin-Quecksilbercyanid* $(C_7HgN)_2 . Hg(CN)_2$ ist diesem nach Form und Darstellung ähnlich. — *p-Toluidin-Manganchlorür* $(C_7H_9N)_2 . MnCl_2$ (mittelst alkoholischer Lösungen) bildet ein röthliches Krystallpulver. — *p-Toluidin-Uranylchlorid* $(C_7H_9N)_2 . UO_2Cl_2$ läfst sich durch Verdampfen entsprechender alkoholischer Lösungen erhalten und aus Anilin umkrystallisiren; es zeigt lange dicke grünlichgelbe, anscheinend orthorhombische Prismen. — *p-Toluidin-Zinkbromid* $(C_7H_9N)_2 . ZnBr_2$ erhält man durch Zusammenschmelzen der Ingredienzien; aus Alkohol erscheint es in zarten weifsen Nadeln. Die *Jodid*verbindung $(C_7H_9N)_2 . ZnJ_2$ wird analog in gleichen Formen erhalten. — Mit *o-Toluidin* entstand durch Zusammenschmelzen : das *Cadmiumjodidsalz* $(C_7H_9N)_2 . CdJ_2$; fächerartige kleine Nadeln aus Alkohol; *Quecksilberchloridsalz* $(C_7H_9N)_2 . HgCl_2$; blattartige Krystalle aus Alkohol; *Quecksilbercyanidsalz* $(C_7H_9N)_2 . Hg(CN)_2$; demantglänzende Krystalle aus Alkohol; *Manganchlorürsalz* $(C_7H_9N)_2$. $MnCl_2$; röthliche Masse aus Alkohol; *Zinkbromidsalz* $(C_7H_9N)_2$. $ZnBr_2$; weifse Masse; *Zinkjodidsalz* $(C_7H_9N)_2 . ZnJ_2$; weifse

(1) JB. f. 1878, 452.

Nadeln. — Mit *m-Xylidin* liefs sich gewinnen : das *Cadmiumbromidsalz* $(C_8H_{11}N)_2 . CdBr_2$; weifse Nadeln aus Alkohol; *Cadmiumjodidsalz* $(C_8H_{11}N)_2 . CdJ_2$; weifse Krystalle aus Alkohol; *Quecksilberchoridsalz* $(C_8H_{11}N)_2 . HgCl_2$; weifse Nadeln aus Alkohol; *Quecksilbercyanidsalz* $(C_8H_{11}N)_2 . Hg(CN)_2$; rhomboëdrische kleine, demantglänzende Krystalle; *Zinkbromidsalz* $(C_8H_{11}N)_2 . ZnBr_2$; kleine weifse Nadeln aus Alkohol; *Zinkjodidsalz* $(C_8H_{11}N)_2 . ZnJ_2$; weifse Nadeln aus Alkohol. — *Dimethylanilin-Quecksilberchlorid* $[C_6H_5N(CH_3)_2]_2 . HgCl_2$ entsteht aus den festen Ingredienzien und zeigt nach dem Waschen mit Alkohol ein grünlichgraues Pulver. — Kupfer-, Kobalt-, Chrom-, Gold- und Silbersalze lieferten keine Verbindungen mit p-Toluidin. — *Naphtylamin-Quecksilberchlorid* $(C_{10}H_9N)_2 . HgCl_2$, dem Dimethylanilin-Salz analog erhalten, zeigt weifse, an der Luft sich bräunende Nadeln. — Erhitzt man das oben erwähnte *Anilin-Quecksilberchlorid* in alkoholischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff mehrere Tage hindurch, so entsteht unter Abscheidung von Schwefelquecksilber *Thiocarbanilid.*

C. Langer (1) behandelt Gesetzmäfsigkeiten bei der Substitution *aromatischer Amine.* Nach Ihm beeinflussen zur Amidgruppe in Metastellung befindliche Substituenten (Cl, Br und NO_2) den weiteren Verlauf der Substitution des Anilins durch Cl und Br nicht; vgl. auch Körner (2), Hübner (3), sowie Nevile und Winther (4). Wird *Anilin* mit Chlor oder Brom behandelt, so entsteht *Trichlor-* resp. *Tribromanilin.* *Mono-* und *Dichloranilin* liefern, wenn die Chloratome in o- oder p-Stellung zur NH_2-Gruppe stehen, mit Brom und mit Chlor schliefslich ein Trihalogenderivat; stehen dagegen die Chloratome zur Amidogruppe in m-Stellung, so werden noch je drei Halogenatome aufgenommen, unter Bildung von *Tetra-* resp. *Pentahalogenanilin* (aus symmetrischem *Dichloranilin).* o- und *p-Nitroanilin* nehmen beim Behandeln mit überschüssigem Chlor

(1) Ber. 1882, 1061, 1328: Ann. Chem. **215**, 103. — (2) JB. f. 1875, 362, IV. — (3) Ber. 1875, 873, II (In den JB. nicht übergegangen). — (4) S. 962 der JB. f. 1880, 482 citirten Abhandlung.

noch zwei Chloratome auf und bilden *Dichlornitroaniline, m-Nitroanilin* dagegen nimmt noch drei Brom- oder Chloratome auf. *m-Bromanilin* nimmt noch drei Atome Brom auf und liefert *Tetrabromanilin*, das *symmetrische Chlorbromanilin* und *Dibromanilin* (mit beiden Halogenatomen in der m-Stellung zur Amidogruppe) nehmen in der Kälte noch drei Atome Brom oder Chlor auf, es entstehen *Pentahalogenaniline.* Langer stellte von den so erhältlichen Verbindungen die folgenden dar und untersuchte sie: *Trichlor-m-nitroanilin, Dichlor-o-nitroanilin, Tribrom-m-chloranilin, Trichloranilin, Dibrom-o-chloranilin, Trichlordibromanilin, Tetrachlormonobromanilin, Pentachloranilin, Tribromdichloranilin*, und aus diesen folgende substituirte Benzole: *Tribromchlorbenzol, Tribromdichlorbenzol, Trichlordibrombenzol.* — Die einzelnen Versuche sollen nachfolgend kurz besprochen werden. m-Nitranilin wird in concentrirter Salzsäure gelöst und Chlor eingeleitet. Das erhaltene Trichlor-m-nitranilin, aus Alkohol und Ligroïn umkrystallisirt, schmilzt bei 98°. — o-Nitroanilin (1), ebenso chlorirt, liefert das bei 99° schmelzende Dichlor-o-nitranilin, wohl identisch mit dem von Witt (2) durch Nitriren von Dichloracetanilid (NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 4) erhaltenen vom Schmelzpunkt 100°. — m-Chloranilin vom Siedepunkt 230° wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und mit überschüssigem Bromwasser versetzt. Das ausfallende Tribrom-m-chloranilin schmilzt in reinem Zustande bei 123,5°. — Löst man Tribrom-m-chloranilin in wenig Alkohol, versetzt mit Amylnitrit und dampft ein, so entsteht Tribromchlorbenzol, Schmelzpunkt 82°. — Leitet man in eine Eisessiglösung von p-Chloranilin Chlorgas, so scheidet sich das gewöhnliche Trichloranilin (NH_2 : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 6) in weißen Nadeln aus vom Schmelzpunkt 77,5°. — o-Chloranilin wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Ueberschuß von Bromwasser versetzt. Das entstehende Dibrom-o-chloranilin schmilzt bei 95°. — Ueber die Bildung von Pentabromanilin aus symmetrischem Dibromanilin vgl. Körner (1). — Symmetrisches Dibromanilin (NH_2 : Br

(1) JB. f. 1875, 344. — (2) JB. f. 1874, 725.

: Br = 1 : 3 : 5), Schmelzpunkt 56°, nach Körner's (1) Vorschrift bereitet, in Essigsäurelösung mit Chlor behandelt bis sich eben weiſse Nadeln ausscheiden, liefert durch Wasser ausfällbares Trichlordibromanilin vom Schmelzpunkt 238,5°. Bei längerem Einleiten von Chlor scheint Brom durch Chlor verdrängt zu werden unter Bildung von Tetrachlormonobromanilin. — Trichlordibrombenzol, wie das Tribromchlorbenzol dargestellt, schmilzt bei 149° ? (2). — Symmetrisches Dichloranilin (NH_2 : Cl : Cl = 1 : 3 : 5) wurde nach Witt's (3) Vorschrift dargestellt (Schmelzpunkt 50°). Als es in ätherischer Lösung chlorirt wurde, entstand bei 232° (4) schmelzendes Pentachloranilin. — Suspendirt man Pentachloranilin in Eisessig und leitet Chlor ein, so geht jenes in Lösung, Wasser fällt dann einen nach Umkrystallisiren aus Ligroïn bei 106° schmelzenden Körper von der Zusammensetzung C_6Cl_6O, wohl *Pentachlorphenolchlor* (*Unterchlorigsäure-Perchlorphenyläther*), analog Benedikt's (5) Pentabromphenolbrom. Dasselbe entwickelt beim Erhitzen reichlich Chlor, wird durch Alkohol beim Kochen zersetzt und ist in Kalilauge unlöslich. Zinn und Salzsäure führen es in ein in Alkali lösliches Phenol über, wohl *Pentachlorphenol*. — Wird das symmetrische Dichloranilin in Salzsäure gelöst, mit überschüssigem Bromwasser versetzt, der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt, so resultirt bei 219,5° schmelzendes Tribromdichloranilin, welches durch Behandeln mit Amylnitrit in Tribromdichlorbenzol vom Schmelzpunkt 121° übergeführt wird. — Auſser den von Langer selbst ausgeführten Versuchen zählt Derselbe auch viele, von anderen Forschern gefundene Facta auf, welche Seinem Gesetze zur Stütze dienen.

Ueber die von P. Hepp (6) untersuchten Additionsproducte *aromatischer Amine* mit dem Trinitrobenzol aus m-Dinitrobenzol, mit Pikramid und mit α-Trinitrotoluol, sowie über die Umsetzungen von β-Trinitrobenzol aus p-Dinitrobenzol, von β- und

(1) JB. f. 1875, 344. — (2) Ber. 1882, S. 1330 steht 149°; Ann. Chem. 215, S. 119 dagegen 119°. — (3) JB. f. 1875, 664. — (4) Ber. 1882, S. 1331 steht 235°. — (5) JB. f. 1880, 648. — (6) Ann. Chem. 215, 356 ff.

γ-Trinitrotoluol mit Ammoniak und aromatischen Aminen wurde schon S. 454 f. und 457 dieses Jahresberichts referirt.

Eug. Lellmann (1) berichtete über eine neue Klasse von *Amidinen*, die sich von Hübner's (2) Anhydrobasen durch Substitution des noch nicht ersetzten Wasserstoffatoms der einen Imidogruppe durch aromatische Kohlenwasserstoffreste ableiten. Durch Nitriren des *Benzoyl-p-ditolylamins* und Reduction des so erhaltenen *Benzoyl-o-nitroditolylamins* (3) durch längeres mäßsiges Erwärmen mit Zinn und Salzsäure, oder besser durch Behandeln mit Zinn und Eisessig, wurde *p-Tolylbenzenyltoluylenamidin* (4), $C_6H_5-C\equiv[=N-C_6H_3-CH_3, -NC_6H_4CH_3]$, erhalten. Die Base ist löslich in den meisten Lösungsmitteln; aus Alkohol krystallisirt sie in Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 165 bis 166°. — Das *Chlorhydrat*, $(C_{21}H_{18}N_2.HCl).H_2O$, ist schwer löslich in Wasser. Das Sulfat ist leichter löslich.

O. Wallach (5) hat die Bildung von Basen *(Amidinen)* aus *Säureamiden* durch Einwirkung von Salzsäuregas (6) studirt. Er erhielt durch Einleiten von Salzsäuregas in geschmolzenes *Formanilid* bei 100° das salzs. Salz des *Diphenylformamidins (Methenyl-* oder *Formyldiphenyldiamins)*, $HC\equiv[=NC_6H_5, -NHC_6H_5]$, von A. W. Hofmann (7). — Bei analoger Behandlung von *Acetanilid* bei 150° resultirt *Diphenylacetamidin (Aethenyldiphenyldiamin)*, $CH_3C\equiv[=NC_6H_5, -NHC_6H_5]$; vgl. Hofmann (a. a. O.). Bei Einwirkung von Chlorphosphor auf *Acetmethylanilid* entstand eine sauerstoffhaltige Base (8). Aus dem ähnlichen Verhalten des Salzsäuregases und des PCl_5 gegen Säureamide erklärt es sich, warum das PCl_5 bei Reactionen mit Säureamiden nicht immer ganz verbraucht wird, oder zu Nebenreactionen, wie die Bildung von PCl_3 und Säurechloriden zeigt

(1) Ber. 1882, 832. — (2) JB. f. 1881, 431 bis 448. — (3) Vgl. Lellmann, diesen JB.: p-Ditolylamin. — (4) Abzuleiten von Hübner's Benzenyltoluylendiamin, JB. f. 1881, 434. — (5) Ber. 1882, 208. — (6) Vgl. A. Strecker, JB. f. 1857, 342. — (7) JB. f. 1858, 354; f. 1865, 417. — (8) Vgl. auch Claus, JB. f. 1881, 473, über das aus Acetdiphenylamin und PCl_5 erhaltene, nicht basische Product — $C_{28}H_{30}N_4O$ — vom Schmelzpunkt 186°.

(vgl. Wallach (1), Klinger (2) und Claus (3). So verbraucht 1 Mol. *Formamid* 1 Mol. PCl_5 nicht völlig und wird dabei nicht glatt in $POCl_3$, 2 HCl und CNH zerlegt, sondern es tritt wenig Blausäure, dagegen Kohlenoxyd und verschiedene andere Producte auf. Wallach (4) schreibt diefs der Wirkung der Salzsäure zu; vgl. auch Claus (an citirter Stelle) über das Verhalten des Acetdiphenylamins gegen PCl_5. Formamid giebt in der Kälte mit Salzsäuregas ein krystallinisches Additionsproduct; versäumt man dabei, genügend zu kühlen, so tritt nach einiger Zeit eine plötzliche Reaction ein, unter Bildung von Kohlenoxyd und Salmiak. — *Acetanilid* liefert, mit salzs. Anilin erhitzt, gleichfalls das Diphenylacetamidin.

Beim Durchleiten trockenen Salzsäuregases durch erhitztes *Formanilid* erhielt G. Tobias (5), ebenso wie O. Wallach (vgl. die vorige Abhandlung), *Methenyldiphenyldiamin*. Es entweicht Kohlenoxyd und salzs. Anilin entsteht, welches letztere dann auf weiteres Formanilid unter Bildung des genannten *Amidins* einwirkt. *Salzs. Anilin* wirkt schon auf dem Wasserbade auf Formanilid ein. Bei längerem Erwärmen mit 85 procentigem Weingeist liefert das Methenyldiphenyldiamin wieder Formanilid und Anilin.

E. Lippmann und F. Fleifsner (6) haben die Arbeiten von Lippmann und Lange (7) über die Einwirkung von *Stickoxyd* auf *aromatische Amine* fortgesetzt. Die durch Einwirkung von Stickoxyd auf *Dimethylanilin* erhaltenen rothen Nadeln, welchen früher die Formel $C_9H_{12}N_2$ beigelegt wurde, haben nach neueren sorgfältigen Untersuchungen die Zusammensetzung $C_{16}H_{18}N_4$, so dafs ihre Bildungsgleichung wäre: $2 C_8H_{11}N + 2 NO = C_{16}H_{18}N_4 + 2 H_2O$. Ihre Structurformel würde hiernach zu schreiben sein: $(-C_6H_3{=}N{-}N{=}C_6H_3-){=}(N{-}CH_3)_2$

(1) JB. f. 1875, 692; f. 1876, 793 (Wallach und Huth); f. 1876, 791; f. 1881, 474 (Wallach). — (2) JB. f. 1876, 696. — (3) JB. f. 1881, 473. — (4) Vgl. auch Wallach und Hoffmann, JB. f. 1875, 671. — (5) Ber. 1882, 2449. — (6) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **86**, 625. — (7) JB. f. 1880, 531 f.

$=(CH_3)_2$. Dieser Körper wird als ein Repräsentant einer Körperklasse : *Azyline* aufgefaſst und nennen Sie hiernach die in Rede stehende Verbindung *Dimethylanilin-Azylin*. Ueber ihre Eigenschaften ist schon früher berichtet. Das *Pikrat*, $C_{16}H_{18}N_4 . C_6H_2(NO_2)_3OH . C_2H_6O$, krystallisirt nach dieser Formel in laubgrünen glänzenden Nadeln aus Alkohol, nachdem zunächst die Bildung desselben mittelst einer Lösung der Base in Benzol bewirkt wurde. Durch Kaliumpermanganat wird letztere bei gewöhnlicher Temperatur in Oxalsäure neben Kohlensäure verwandelt. — *Diäthylanilin-Azylin*, $C_{20}H_{26}N_4$, entsteht analog der Dimethylverbindung innerhalb sechs Tagen. Man erhält etwa 50 Proc. Ausbeute. Der neue Körper wird zur Reinigung in Chloroform gelöst und mit Aether gefällt; er zeigt rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 170°, die in Chloroform zerfließen, in kaltem Alkohol schwer, in heiſsem ziemlich löslich sind. Nach Untersuchungen von A. Schrauf (1) sind sie monoklin und bis 4mm lang. a : b : c = 1 : 0,7108 : 0,9493; β = 81°30′. Formen: (100), (101), ($\bar{5}$01), (110), (321), ($\bar{3}$21), ($\bar{4}$27). Spaltbarkeit unvollkommen nach (010). Beobachtete Winkel : (100) : ($\bar{1}$01) = 50°59′, (100) : (001) = 81°30′, (010) : (321) = 50°3′, (101) : ($\bar{3}$21) = 69°53′, (010) : ($\bar{3}$21) = 47°25′. Die Krystalle besitzen eine schwache Doppelbrechung. β_ϱ = 1,507. Das *Pikrat*, $C_{20}H_{26}C_4 . 2\,C_6H_2(NO_2)_3OH$, besteht aus gelben, in Alkohol und Wasser sehr schwer löslichen Nadeln. — *Dipropylanilin-Azylin*, $C_{24}H_{34}N_4$, wurde mittelst *Dipropylanilin* bereitet. Dieses siedet bei 240 bis 242°; das entsprechende *Platinsalz*, $(C_{12}H_{19}N . HCl_2) . PtCl_4$, bildet gelbe Krystalle. Das Azylin schmilzt bei 90° und krystallisirt aus Alkohol nach Untersuchungen von A. Schrauf (2) in monoklinen Formen. a : b : c = 1 : 0,629 : 0,913. β = 85°42′. Beobachtete Flächen : ($\bar{1}$01), (100), (110) und (001). Winkel : (100) : (001) = 85°42′, (100) : (110) = 57°51′, ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$10) = 49°58′, ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$10) = 70°4′. — *Dibutylanilin-Azylin*, $C_{28}H_{42}N_4$, krystallisirt aus

(1) Zeitschr. Kryst. 7, 499. — (2) Zeitschr. Kryst. 7, 501.

Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 158°; *Diamylanilin-Azylin*, $C_{32}H_{50}N_4$, endlich in rothen, in heifsem Alkohol löslichen Spiefsen, die auch in concentrirter Salzsäure löslich sind, aber beim Kochen damit sich zersetzen. Sie schmelzen bei 115°.

Th. Hiortdahl (1) theilt die Krystallformen von Salzen und Doppelsalzen von gemischten, fetten und aromatischen *Ammoniumbasen* mit. — *Trichroms. Trimethylphenylammonium*, $[C_6H_5(CH_3)_3N]_2Cr_3O_{10}$, explosiv bei höherer Temperatur, aus verdünnten Lösungen des Chlorhydrats mit Chromsäure erhalten. Monoklin, a : b : c = 0,3520 : 1 : 0,5501; $\beta = 73^\circ 17'$. Formen: (001)0P, (100)∞P∞, (010)∞P∞, (12$\bar{1}$) +2P2, (121) —2P2, (110)∞P, (011)P∞, (021)2P∞. Winkel : (110):(100) 18°38', (110):(001) 74°11', (001):(011) 27°47'. — *Jodtrimethylphenylammonium-Jodzink*, $[C_6H_5(CH_3)_3N]_2ZnJ_4$, aus den wässerigen Lösungen der Componenten erhalten und aus Wasser umkrystallisirt, ist rhombisch. a : b : c = 0,7089 : 1 : 0,5780. Formen : (100) ∞$\bar{P}$∞, (001)∞$\breve{P}$∞, (001)0P, (110)∞P, (101)$\bar{P}$∞, (201)2$\bar{P}$∞. Kurzprismatisch, Basis und Prisma vorherrschend, Flächen oft etwas krumm. Winkel : (110):(010) 54°40', (001):(201) 58°29'. (Krystallform ganz ähnlich wie bei dem von Rammelsberg (2) beschriebenen *Jodzink-Ammoniak*, $ZnJ_2.4NH_3$, ebenfalls rhombisch mit a : b : c = 0,7922 : 1 : 0,5754.) Ebene der optischen Axen parallel (001); Mittellinie Axe b, positiv, $\varrho > v$. $2H_a$ für Lithiumlicht = 38°39', für Natriumlicht = 38°31', für Thalliumlicht = 38°32'. — *Dimethyläthylphenylammoniumjodid*, $N(C_6H_5, C_2H_5, (CH_3)_2J)$, aus einer Mischung von Dimethylanilin mit Jodäthyl und wenig Alkohol erhalten; in Wasser und Alkohol sehr löslich. Triklin, a : b : c = 0,9536 : 1 : 2,3726. $\alpha = 81^\circ 48'$, $\beta = 108^\circ 41'$, $\gamma = 98^\circ 44'$. Formen : (001)0P, (100)∞$\bar{P}$∞, (010)∞$\breve{P}$∞, (111)P', (11$\bar{1}$)P,, (10$\bar{2}$) ½,$\bar{P}$,∞, (011),$\breve{P}$'∞, (01$\bar{1}$)'P,∞. Nach der Makrodiagonale verlängert, meist tafelförmig nach der Basis. Die zwei brachydiagonalen Hemidomen und die Pyramidenflächen (111) sind häufig, seltener

(1) Zeitschr. Kryst. 6, 479 ff. — (2) JB. f. 1853, 366.

das makrodiagonale Hemidoma und das Brachypinakoïd. Krystalle mitunter mehr prismatisch mit vorherrschend (001) und 100, von den Pyramidenflächen (11$\bar{1}$) schräg abgeschnitten; (001):(100) 72°14′, (00$\bar{1}$):(01$\bar{1}$) 61°31′, (001):(111) 66°31′, (100):(01$\bar{1}$) 88°57′, (100):(111) 37°15′. — *Joddimethyläthylphenylammonium-Jodzink*, $[C_6H_5C_2H_5(CH_3)_2N]_2ZnJ$, dargestellt wie die entsprechende Trimethylverbindung. Monoklin, a : b : c = 0,7374 : 1 : 0,5642; β = 87°0′. Formen : (100)∞P∞, (010)∞P∞, (13$\bar{2}$) + $^3/_2$P3, (23$\bar{1}$) + 3P$^3/_2$, (110)∞P, (011)P∞, (10$\bar{2}$)+$^1/_2$P∞. Tafeln mit vorherrschendem Orthopinakoïd, dazu Prisma, Klinodoma und positives Hemiorthodoma, oder Tafeln nach dem positiven Hemiorthodoma, meist mit beiden Hemipyramiden. Flächen oft etwas krumm. Fundamentalwinkel : (100):(110) 36°22′, (011):(01$\bar{1}$) 121°12′, (011):(100) 87°23′. Ebene der optischen Axen und erste Mittellinie senkrecht zu der Symmetrieebene; die zweite Mittellinie, im spitzen Winkel ac austretend, ist zur Verticalaxe um circa 43° geneigt. Optisch positiv, $\rho > v$. Für Natriumlicht ist $2H_a$ = 106°38′, $2H_o$ = 115°45′, 2V = 86°52′.

A. Claus (1) erhielt bei der Einwirkung von Natrium auf die *Bromaniline* in ätherischer Lösung auch dann *Azobenzol* (2), wenn der Zutritt der Luft ausgeschlossen war. Diefs steht im Widerspruche zu der von Anschütz und Schultz (3) aufgestellten Hypothese über die Ursache der Bildung des Azobenzols bei Ihren Versuchen, wonach der Sauerstoff der Luft dabei eine wesentliche Rolle spielen sollte. Claus beobachtete bei obiger Reaction gleichzeitig das Auftreten von *Anilin*. — Läfst man dagegen Natrium auf *gebromte primäre aromatische Monamine* in ätherischer Lösung und in Gegenwart von Halogenverbindungen der Alkyle einwirken, so entstehen Alkylsubstitutionsproducte jener Monamine im Kerne. So liefert *Brom-p-toluidin* nach Versuchen von Claus und A. Sternberg mit

(1) Ber. 1882, 315. — (2) Vgl. Anschütz und Schultz, JB. f. 1876, 722; f. 1877, 460; Jackson, JB. f. 1877, 480. — (3) JB. f. 1877, 460.

Natrium und Jodmethyl in ätherischer Lösung neben *Azotoluol* und *p-Toluidin* ein *Xylidin*, welches Sie für das gewöhnliche Xylidin, $C_6H_3(CH_3, CH_3, NH_2)$ (1 : 3 : 4), vom Siedepunkt 212° halten. — Claus und Roques erhielten bei der Einwirkung von *Normalpropylbromid* und Natrium auf *p-Bromanilin* in ätherischer Lösung noch nicht näher untersuchte *Basengemische* von Siedepunkten zwischen 220 und 240°, welche höheren Kohlenstoffgehalt als das Cumidin hatten. Nebenher entstand stets etwas *Azobenzol*. *Aromatische Halogenverbindungen* (Brombenzol u. s. w.) reagiren mit Aminen in Gegenwart von Natrium anders wie die Alkylverbindungen (1).

S. M. Losanitsch (2) constatirte beim Kochen von *m-Nitroanilin* mit *Schwefelkohlenstoff* in alkalischer (3) Lösung die Bildung von *m-Dinitrodiphenylthioharnstoff*. Etwas Kalilauge befördert die Reaction. *p-Nitroanilin* reagirt in alkoholischer Lösung nicht mit Schwefelkohlenstoff, wohl aber in Gegenwart von etwas Kalilauge. Es entsteht kein *Thioharnstoff*, sondern das *Thiourethan*: *p-Nitrophenylxanthogenamid*, $SO=[-NH-C_6H_4NO_2, -OC_2H_5]$. Dasselbe schmilzt bei 175 bis 176°. Kleine gelbe Nadeln, in Alkohol leicht, in Wasser nicht löslich. *Thiourethane* entstehen neben *Thioharnstoffen* immer, wenn aromatische Amine mit Schwefelkohlenstoff in stark alkalischer, weingeistiger Lösung längere Zeit gekocht werden. Aus *Anilin*, *p-Chloranilin* und *p-Toluidin* wurden in dieser Weise die entsprechenden Thiourethane dargestellt.

In einer Abhandlung über *krystallographisch-chemische Untersuchungen* (4) beschreibt Th. Hiortdahl (5) die Krystallformen des *Anilinbromhydrats* und seines *Doppelsalzes mit Bromcadmium*. *Bromwasserstoffs. Anilin* ist rhombisch, a : b : c = 0,7230 : 1 : 0,8180. Formen : (010) $\infty\breve{P}\infty$, (110) ∞P, (011) $\breve{P}\infty$. Die meist tafelförmigen Krystalle sind nach der Brachydiagonale verlängert und nach (001) sehr vollkommen spaltbar. Funda-

(1) Vgl. Jackson, JB. f. 1877, 480, p-Bromanilin gegen p-Bromtoluol und Natrium. — (2) Ber. 1882, 470. — (3) Soll wohl heifsen „alkoholischer" (? B.). — (4) Zeitschr. Kryst. **6**, 456 ff. — (5) Daselbst **6**, 471 f.

mentalmessungen : (110) : (010) 54°08′, (011) : (010) 50°43′. Für den letztgenannten Winkel gab V. v. Lang (1) 50°50′ an. V. v. Lang's Messungen stimmen mit denen von Hiortdahl in der Brachydiagonalzone gut. v. Lang's Krystalle hatten keine Prismenflächen, Dessen Pyramide (272) bekommt nach dem von Hiortdahl gewählten Axenverhältnifs das Zeichen (252), welches auch zu v. Lang's Messungen gut stimmt : (252) : (25$\bar{2}$), gemessen von v. Lang 37°50′, berechnet 37°30′; (252) : (010), gemessen von v. Lang 24°40′, berechnet 24°33′. — *Bromwasserstoffs. Anilin-Bromcadmium*, $C_6H_5NH_2 . HCdBr_3$, aus wässeriger Lösung abgeschieden, ist stark lichtbrechend und rhombisch; a : b : c = 0,7943 : 1 : 0,3044. Formen : (100) ∞$\bar{P}$∞, (010) ∞$\breve{P}$∞, (111) P, (120) ∞$\breve{P}$2. Krystalle meist langprismatisch und parallel der Verticalaxe gestreift. Fundamentalmessungen : (111) : (1$\bar{1}$1) 31°43′, (111) : ($\bar{1}$11) 40°17′. — In einem Nachtrage zu obiger Abhandlung bespricht Derselbe (2) die Krystallform des *Chlorwasserstoffs. Anilin-Chlorzinns*, $(C_6H_5NH_2)_2 . H_2SnCl_6$. Monoklin, a : b : c = 1,4904 : 1 : 1,9456; β = 87°28′. Formen : 0P (001), ∞$\grave{P}$∞ (001), +P (11$\bar{1}$), —P (111), ∞P (110), $\grave{P}$∞ (011), $^1/_2$$\grave{P}$∞ (012), +$\bar{P}$∞ (10$\bar{1}$), — $^1/_2$$\bar{P}$∞ (102). Nach der Orthodiagonale verlängert, (100) und (001) vorherrschend; dazu kommen am häufigsten die zwei Hemipyramiden und das Klinodoma (012), die anderen Formen nur selten. Zwillinge nach (100) recht häufig. Fundamentalmessungen : (100) : (00$\bar{1}$) 92°32′, (100) : (102) 55°06′, (001) : (012) 44°11′.

G. Tobias (3) hat die Bildung und Zersetzung des *Formanilids* untersucht. Mit *Ameisensäure* erfolgt die Anilidbildung viel schneller und vollständiger als mit *Essigsäure* unter gleichen Bedingungen. 30 g *Anilin* (1 Mol.) gaben, mit 16,8 g 90 procentiger Ameisensäure (1 Mol.) 15 Minuten gekocht, dann mit 80 ccm Wasser versetzt und abgekühlt 37 g Oel; es waren also mindestens 90 Proc. der theoretischen Formanilidausbeute ent-

(1) JB. f. 1867, 490. — (2) Zeitschr. Kryst. 6, 490. — (3) Ber. 1882, 2443.

standen. Nach Menschutkin (vgl. die Abhandlung auf S. 516) würde 100 procentige Essigsäure nur circa 35 Proc. der theoretischen Acetanilidmenge gegeben haben. Unterschiedlich von Essigsäure bildet Ameisensäure auch in verdünnter wässeriger Lösung mit der äquivalenten Menge Anilin Formanilid. 16 g Anilin mit 50 g 16,3 procentiger Ameisensäure 3 Stunden gekocht, lieferten 18,9 g Formanilid, nach weiteren 2 Stunden gab die überstehende Lösung noch 1,7 g; also in toto 20,6 g Formanilid. Letzteres bleibt zuweilen lange flüssig, oft aber erstarrt es schon unter Wasser in langen Nadeln. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus Aether 46°. Gröfsere Mengen Mineralsäuren zersetzen das Formanilid, kleinere üben auf die Anilidbildung keinen wesentlichen Einflufs aus, denn 16 g Anilin gaben mit 50 g 16,3 procentiger Ameisensäure und 5 Tropfen mäfsig concentrirter Salzsäure 1 Stunde 15 Minuten lang gekocht 17,8 g rohes Formanilid. *Essigsäure* scheint ganz ohne Einflufs zu sein, da 50 g 15 procentiger Essigsäure, 10 g 90 procentiger Ameisensäure und 16 g Anilin nach 2 stündigem Kochen 20 g Rohöl lieferten, etwas essigsäurehaltig. Ueberschüssige *Ameisensäure* beschleunigt wesentlich die Anilidbildung, aber auch sie geht in das Formanilid über. In Folge solcher Säuregehalte erstarrt letzteres oft sehr langsam. Als abgewogene Mengen Anilin mit äquivalenten Mengen Ameisensäure von verschiedener Verdünnung entsprechende Zeit in zugeschmolzenen Röhren im siedenden Wasserbade erhitzt wurden, dann (vgl. Menschutkin unten) mit Natron und Phenolphtaleïn das unveränderte ameisens. Anilin bestimmt wurde, ergaben 15,7 procentige und 86,4 procentige Ameisensäure nach 4 Stunden 79,3 resp. 97 Proc. der theoretischen Ausbeute an Formanilid; es blieben also circa 3,8 resp. 5 Proc. des vorhandenen Wassers an Ameisensäure als ameisens. Anilin gelöst. 14,6 procentige Säure ergab nach 20 Stunden 2,9 procentige, 7,3 procentige Säure nach 14 Stunden 2,2 procentige, 3,3 procentige Säure nach 7 Stunden 1,5 procentige, nach 14 Stunden 1,4 procentige, nach 35 Stunden ebenso, 1,07 procentige Säure nach 10 Stunden 0,79 procentige Lösung. Formanilid wird bei höherer Tem-

peratur durch Wasser zersetzt. Von je 0,5 g des Anilids, mit 25 und 32 ccm Wasser 7 Stunden auf 140 bis 150° erhitzt, wurden 72 resp. 75 Proc. zersetzt. Bei 100° wirkt Wasser schwächer ein, von 0,5052 g Formanilid zersetzten 40 ccm Wasser in 10 Stunden 28,6 Proc., 0,13 Proc. Ameisensäure waren als ameisens. Anilin gelöst. Für 1 Mol. absoluter Ameisensäure und 1 Mol. Anilin wird die Reactionsgrenze bei circa 98° liegen. Nur wenige Procente über die theoretische Menge absoluter Säure, 2 Mol. von 3 procentiger Säure werden völlige Umsetzung des Anilins bewirken. — *Formanilidnatrium* (1) ist in Alkohol sehr schwer löslich, Wasser zersetzt es. Es zersetzt sich im Exsiccator schon in der Kälte, rascher erfolgt die Zersetzung durch Hitze; dabei sinkt der durch Titriren der mit Wasser versetzten Substanz mit Schwefelsäure gefundene Natriumgehalt. Zusammensetzung $C_6H_5NNaCOH . H_2O$, wenn aus 85 procentigem Alkohol krystallisirt (2). — Nach einer weiteren Mittheilung Desselben (2) erfolgt die Bildung von *Formanilid* auch bei gewöhnlicher Temperatur rascher und reichlicher als die des Acetanilids (vgl. bei Menschutkin). Selbst 0,5 procentige *Ameisensäure* zeigte bei 29 stündigem Erhitzen mit der äquivalenten *Anilinmenge* im Wasserbade noch eine Säureabnahme. Der Einflufs der Anilidmenge zeigt sich, wie bei der Bildung, so auch bei der Zersetzung des Formanilids durch Wasser; mehr Wasser bildet mehr ameisens. Anilin, aber nicht proportional der Wassermenge. *Ameisensäure* neben *Essigsäure* durch Anilidbildung zu bestimmen, gelingt nicht, da auch letztere Säure in verdünntem Zustande bei Wasserbadhitze mit äquivalenten Mengen *Anilin* schon Anilid bildet, so 30,33 procentige in 19½ Stunden 20,6, in 36½ Stunden 33,8, 15,16 procentige Säure in 19½ Stunden 10,9, in 36½ Stunden 18 Proc. der theoretischen Menge *Acetanilid*. *Anilin* löst sich schon in der Hälfte der äquivalenten Menge 30 procentiger Essigsäure. Aus einer Lösung von Anilin in der äquivalenten Menge 30 procentiger Essigsäure fällt Wasser einen Theil des

(1) Vgl. A. W. Hofmann, JB. f. 1865, 410. — (2) Ber. 1882, 2867.

Anilins aus. Ameisens. Anilin löst sich dagegen in jeder Wassermenge ohne Anilinabscheidung. 15,7 procentige Ameisensäure löst etwa 2,5 Mol. Anilin, 25 procentige Salzsäure beliebige Mengen. Die dissociirende Wirkung des Wassers wächst mit der Temperatur. — Tobias ist entgegen Menschutkin und mit L. Meyer (siehe weiter unten) der Meinung, daſs reines säurefreies Wasser die *Anilide* nicht angreift. Eine Lösung von Formanilid in kalter starker Salzsäure läſst Anfangs auf Wasserzusatz das Anilid zum Theil wieder ausfallen, nach kurzer Zeit aber nicht mehr, da dasselbe dann bereits völlig in salzs. Anilin und Ameisensäure verwandelt ist. Sehr verdünnte Salzsäure wirkt nicht auf Formanilid ein.

W. W. J. Nicol (1) erhielt durch 6 bis 7 stündiges Erhitzen von *Thioformanilid* vom Schmelzpunkt 137,5° im geschlossenen Rohr auf 180° und Krystallisiren aus verdünntem Alkohol einen Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{14}H_{12}SN_2$ und dem Schmelzpunkt 140°, Erstarrungspunkt weit darunter. Heiſse Natronlauge zersetzt ihn in Anilin, Ameisensäure und Schwefelwasserstoff. Die Constitution ist noch unaufgeklärt. Das Thioformanilid stellte Nicol durch Erhitzen des *Formanilids* mit Phosphorpentasulfid, Ausziehen mit verdünnter Natronlauge, Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol dar.

N. Menschutkin (2) hat in mehreren Abhandlungen die Bildung und Zersetzung des *Acetanilids* besprochen. Die Einwirkung der *Essigsäure* auf *Anilin* wurde in der Weise studirt, daſs gleiche Moleküle beider in zugeschmolzenen Glasröhren bei constanter Temperatur genügend lange erhitzt wurden. Die Feststellung des Resultates geschah durch Titriren der *Essigsäure* resp. des *essigs. Anilins* mit Barytwasser unter Zusatz von Phenolphtaleïn als Indicator (3), wobei das Eintreten der alkalischen Reaction als Endpunkt galt, da das Anilin nicht alkalisch reagirt und durch Baryt quantitativ verdrängt wird. Die vollständigste Versuchsreihe über die Geschwindigkeit der Acet-

(1) Ber. 1882, 211. — (2) Ber. 1882, 1615; Compt. rend. **95**, 241. — (3) JB. f. 1880, 674.

anilidbildung und den Einfluſs der Temperatur darauf wurde bei 155° ausgeführt. Nachstehende Tabelle enthält Procente des in Acetanilid verwandelten Anilins, sowie Essigsäure, nebst Angabe der Versuchsdauer :

1 Stunde	2 Stunden	4 Stund.	8 Stund.	24 Stund.	48 Stund.	120 Stund.
58,28	65,86	73,61	77,30	79,17	79,77	79,68.

Innerhalb der ersten Stunde verlief die Anilidbildung folgendermaſsen :

1 Min.	2 Min.	3 Min.	4 Min.	5 Min.	10 Min.	15 Min.	30 Min.	45 Min.
1,84	4,85	7,77	10,14	12,30	25,36	34,71	47,70	51,76.

Bei 125° angestellte Versuche ergaben in 15 Minuten 12,27, in 1 Stunde 33,19, in 2 Stunden 49,89, in 12 Stunden 73,51, in 24 Stunden 79,00, in 240 Stunden 83,13. Folgende Versuche zeigen, in wie viel Zeit bei verschiedenen Temperaturen annähernd gleiche Mengen Acetanilid entstehen : bei gewöhnlicher Temperatur 12,25 Proc. in 31 Tagen, bei 100° 14,25 Proc. in 1 Stunde, bei 125° 12,27 Proc. in 15 Minuten, bei 155° 12,30 Proc. in 5 Minuten. Bei gewöhnlicher Temperatur sind nach 137 Tagen schon 43,77 Proc. des Anilids gebildet. Anfangsgeschwindigkeiten der Anilidbildung bei verschiedenen Temperaturen (in einer Stunde) : bei 100° 14,25 Proc., bei 125° 33,19 Proc., bei 155° 58,28 Proc. Die Geschwindigkeiten der Anilidbildung sind viel gröſser als die der Aetherification (1), selbst unter den günstigsten Umständen für letztere. — Die Acetanilidbildung wird beschränkt durch dessen Zersetzung mittelst des bei seiner Entstehung auftretenden Wassers. Diese Grenze variirt nach der Temperatur; bei 100° liegt sie bei 85,05, bei 125° bei 83,11, bei 135° bei 82,39, bei 145° bei 81,22, bei 155° bei 79,68 Proc. Bei der Aetherificirung der Essigsäure ist nach Berthelot und Péan de Saint Gilles (2) dagegen die Grenze bei verschiedenen Temperaturen dieselbe.

(1) Vgl. Menschutkin, JB. f. 1877, 321; f. 1878, 518; f. 1879, 318; f. 1880, 600, 752; f. 1881, 15, 655; vgl. auch die folgende Anmerk. 2. — (2) Vgl. JB. f. 1861, 591; f. 1862, 386; f. 1863, 458; vgl. ferner Berthelot, JB. f. 1877, 26; f. 1878, 10 f.

— Die Zersetzung des Acetanilids durch Wasser konnte wegen der Einwirkung von Wasser auf Glas bei der Versuchstemperatur nicht genau studirt werden, auch dann nicht, wenn dem Wasser 1 Prom. Essigsäure zugesetzt worden war. In zwei Versuchen mit gleichen Molekülen Acetanilid und Wasser bei 155° wurde die Grenze zu 80,25 und 80,43 Proc. bestimmt. — Auch der Einflufs der chemischen Masse des Anilins und der Essigsäure auf die Bildung des Acetanilids wurde untersucht. Bei 155° und Ueberschufs von Anilin wurden folgende Mengen Essigsäure in Acetanilid übergeführt :

Moleküle Anilin auf 1 Mol. Essigsäure	15 Min.	1 Stunde	24 Stunden	Grenze	
1	34,71	58,28	79,17	79,68	Proc.
2	28,71	57,96	91,40	91,65	
3	23,45	57,59	94,18	94,61	
4	—	52,43	92,53	96,17	
8	17,13	43,60	86,23	97,22	

Durch einen Anilinüberschufs wird hiernach die Geschwindigkeit der Anilidbildung verringert. Für einen Essigsäureüberschufs liegt derartiges nicht vor, sondern die Geschwindigkeiten und die Grenzen der Anilidbildung werden immer gröfser und bei 4 Mol. Essigsäure wird die Reaction vollständig. Zersetzung des Acetanilids durch Wasser erfolgt nicht. Folgende Tabelle enthält die einschlägigen Versuche, wobei die in Anilid übergeführten Procente des Anilins angegeben sind. Temperatur 155° :

Moleküle Essigsäure auf 1 Mol. Anilin	15 Minuten	1 Stunde	24 Stunden	Grenze
1	34,71	58,28	79,17	79,68
2	57,30	91,38	94,60	96,88
4	78,08	96,64	98,12	99,80.

— Lothar Meyer (1) bemerkt zu der Abhandlung von Menschutkin, dafs auf Seine Veranlassung von V. Steudel angestellte Versuche über die Acetanilidbildung bei 130°, wie die von Menschutkin bei 155° gemachten, unvollständige

(1) Ber. 1882, 1977.

Acetanilidbildung ergaben. Eine Zersetzung des Anilids durch das entstehende Wasser könne hieran aber nicht Schuld sein, weil reines Acetanilid, mit Wasser längere Zeit auf 130° erhitzt, keine Spur saurer Reaction giebt, also unzersetzt bleibt. Wohl aber kann eine Verdünnung der Säure durch jenes Wasser störend wirken. — N. Menschutkin (1) entgegnet, daſs Er über das Verhalten des Acetanilids zu Wasser bereits in Seinen ausführlichen Abhandlungen (2) berichtet habe, welche nachfolgend besprochen werden sollen. Auſser den zwei dort berichteten Versuchen theilt Er noch drei über denselben Gegenstand mit, welche mit 1 Prom. Essigsäure bei 155° ausgeführt wurden und welche zeigen, daſs Zersetzung eintritt :

Stunden	Verhältniſs des Acetanilids zum Wasser	Acetanilid zersetzt	Grenze
144	1 Mol. : 0,87 Mol.	13,50 Proc.	86,50 Proc.
240	1 „ : 0,88 „	15,59 „	84,41 „
312	1 „ : 0,90 „	18,69 „	81,31 „

Entgegen L. Meyer's Ansicht erklärt Er die Acetanilidbildung für eine umkehrbare Reaction. — Aus den erwähnten ausführlichen Abhandlungen Menschutkin's ist als neu Folgendes aufzuführen : bei 155° waren nach 12 Stunden 78,12, nach 168 Stunden 79,97 und nach 240 Stunden 79,52 Proc. der Essigsäure und des Anilins (gleiche Moleküle angewandt) in Acetanilid verwandelt. Bei gewöhnlicher Temperatur verlief die Reaction in folgender Weise :

Tage	2	5	12	31	59	139
Proc. der Anilidbildung	1,13	5,44	8,22	12,22	25,54	43,77.

Bei 125° waren nach 30 Minuten 22,58, nach 168 Stunden 82,99, nach 216 Stunden 83,23 Proc. der theoretischen Anilidmenge entstanden. Bei 100° wurden folgende Resultate erhalten :

1 Stunde	2 Stund.	4 Stund.	8 Stund.	12 Stund.	24 Stund.	36 Stund.	48 Stund.
14,25	25,62	34,67	49,32	54,97	66,62	71,27	74,31

72 Stund.	96 Stund.	144 Stund.	240 Stund.	312 Stund.	384 Stund.	456 Stund.
78,43	80,81	82,48	84,64	84,93	84,91	85,31.

(1) Ber. 1882, 2502. — (2) J. pr. Chem. [2] 26, 208; vgl. auch Ber. 1882, 2237 (Ausz.).

Die gröfste Geschwindigkeit bei der Acetanilidbildung ist immer zu Anfang der Reaction (wobei eine vorübergehende Acceleration zu beobachten ist), sodann vermindert sie sich allmählich und wird zuletzt gleich Null. Die Zeit, die erforderlich ist, sogar unter den günstigsten Bedingungen die Reaction zu Ende zu führen, rechnet man nach Stunden; sie ändert sich im Zusammenhange mit der Temperatur. — An die ersterwähnten obiger Abhandlungen Menschutkin's und L. Meyer's Bemerkung anknüpfend theilt W. Ostwald (1) mit, dafs die Geschwindigkeit der Umwandlung von *Amiden* in Ammoniumsalze unter der Einwirkung von Säuren von der Natur der letzteren abhängig und dem Quadrat der relativen Affinität nahezu proportional sei. Die Bestimmung des *Ammoniaks* neben unzersetztem Amid geschah im Azotometer mit unterbromigs. Natrium. Er gelangte so zu einer Messung von *Affinitätsgröfsen* durch die entsprechenden Geschwindigkeiten, während seither dabei chemisches Gleichgewicht vorausgesetzt wurde. Es sind diefs die Anfänge einer *chemischen Dynamik.*

A. Higgin (2) bestätigt die Angaben von Gerhardt (3) und Losanitsch (4) über die Entstehung eines *Dibenzoylanilins* (Schmelzpunkt 137°) aus Benzoylchlorid und *Monobenzoylanilin* resp. eines *Phenyldibenzoylamids* vom Schmelzpunkte 155° aus Benzoësäure und *Phenylthiocarbimid.* Wendet man einen Ueberschufs des letzteren an, so entsteht eine in Nadeln vom Schmelzpunkt 145° krystallisirende schwefelhaltige Base. Wurde bei Gerhardt's Methode Chlorzink zugesetzt, so resultirte ein in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 150° krystallisirender Körper, ein *Phenylbenzoylbenzoylamid*, $C_6H_4(C_7H_5O)NH(C_7H_5O)$, welches durch verdünnte Salzsäure in Benzoësäure und ein *Benzoylphenylamin*, $C_6H_4(C_7H_5O)NH_2$, vom Schmelzpunkte 123° gespalten wurde, von welchem Er einige *Salze* darstellte. In kleinen Mengen entstand bei dem Versuche mit Chlorzink ein in rhomboïdalen Tafeln krystallisirender Körper vom Schmelz-

(1) J. pr. Chem. [2] **26**, 384. — (2) Chem. Soc. J. **41**, 132. — (3) JB. f. 1853, 465; f. 1856, 501. — (4) JB. f. 1873, 734.

punkte 170°, der mit verdünnter Salzsäure gespalten Benzoësäure und eine feste, bei 103° schmelzende Base ergab. Higgin hält denselben für ein isomeres *Phenylbenzoylbenzoylamid*.

S. M. Losanitsch (1) hat die Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf gewöhnliches *Tribromanilin* (Schmelzpunkt 119°) studirt. In der Hitze entstanden Dibromdinitromethan, Tetrabrombenzol, Bromanil (2), Pikrinsäure, Oxalsäure und eine nicht näher definirte rothe Masse. Das *Dibromdinitromethan*, $CBr_2(NO_2)_2$, wurde durch Zerlegen seines Kaliumderivates mit verdünnter Schwefelsäure und Destillation im Wasserdampfstrom gereinigt. Es ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, von erstickendem Geruch. Einige Grade über Null erstarrt sie krystallinisch, über 50° giebt sie Brom aus. Im Wasserdampfstrom destillirt sie unzersetzt; sie ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Basische Hydrate eliminiren daraus ein Bromatom unter Bildung von salzartigen Verbindungen $C\acute{M}Br(NO_2)_2$, welche gelb und explosiv sind. Das *Tetrabrombenzol*, $C_6H_2Br_4$, wurde aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 95 bis 96° erhalten; es war identisch mit dem von A. Mayer (3) und W. Körner (4) beschriebenen vom Schmelzpunkt 98,5 resp. 96°. — Kocht man Tribromanilin in Eisessiglösung mit Salpetersäure längere Zeit, so entstehen ebenfalls die obigen Producte. Erhitzt man aber nur bis zum Beginn der Entwicklung rother Dämpfe, so scheidet sich beim Erkalten *Dibromnitroanilin*, $C_6H_2Br_2(NO_2, NH_2)$, in langen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 206 bis 207° aus, löslich in kochendem Alkohol und Eisessig. Er hält es für identisch mit W. Körner's (5) Dibromnitranilin vom Schmelzpunkt 202,5°. Setzt man aber außer Salpetersäure und Eisessig auch noch Alkohol zu und kocht längere Zeit, so entsteht vorwiegend *Tribrombenzol*, $C_6H_3Br_3$, welches in schönen weißen Nadeln

(1) Ber. 1882, 471. — (2) Vgl. Stenhouse, JB. f. 1869, 444; Sarauw, JB. f. 1881, 634. — (3) JB. f. 1866, 558 f. — (4) JB. f. 1866, 578; vgl. Wurster und Nölting, JB. f. 1874, 377. — (5) JB. f. 1874, 728; f. 1875, 346; vgl. auch Wurster und Nölting, JB. f. 1874, 728.

vom Schmelzpunkt 119 bis 120° sublimirt, identisch mit dem von Meyer und Stüber (1) vom Schmelzpunkt 118,5°.

Th. Hiortdahl (2) beschreibt die Krystallformen von Salzen und Doppelsalzen des *Mono-* und *Dimethylanilins*, des *Mono-* und *Diäthylanilins*. — *Bromwasserstoffs. Methylanilin-Bromcadmium*, $C_6H_5NHCH_3.HCdBr_3$, rhombisch, a : b : c = 0,7945 : 1 : 0,3008. Isomorph mit bromwasserstoffs. Anilin-Bromcadmium (3) und diesem sehr ähnlich; nur tritt die Pyramide (111) untergeordnet auf, wohingegen die beim Anilinsalze fehlende Pyramide (131) 3P̆3 stark vorherrscht. Fundamentalmessungen : (131) : (1$\bar{3}$1) 80°20′, (120) : (1$\bar{2}$0) 115°38′. — *Bromwasserstoffs. Methylanilin-Bromzinn*, $(C_6H_5NHCH_3)_2 . H_2SnBr_6$; schwach gelbliche, leicht lösliche Krystalle. Monoklin, isomorph mit dem unten zu beschreibenden Aethylanilinsalze. — *Bromwasserstoffs. Aethylanilin*, $C_6H_5NHC_2H_5.HBr$; rhombisch, a : b : c = 0,7185 : 1 : 0,8180. Isomorph mit Anilinbromhydrat (4) und *jodwasserstoffs. Aethylanilin* (vgl. v. Lang) (5). Grofse vierseitige Tafeln nach (010), unter wenig verschiedenen Winkeln von (110) und (011) zugeschärft. Spaltbarkeit sehr vollkommen nach (001). Fundamentalmessungen : (110) : (010) 54°18′, (011) : (0$\bar{1}$1) 78°34′. — Da isomorphe Mischungen von bromwasserstoffs. Anilin-Bromzinn und bromwasserstoffs. Anilin-Bromcadmium mit den entsprechenden Aethylanilinsalzen sich zu Messungen besser eignen als die Salze der einzelnen Basen, so wurden für die folgenden Untersuchungen solche Mischungen benutzt. — *Bromwasserstoffs. Aethylanilin-Bromcadmium*, $C_6H_5NHC_2H_5 . HCdBr_3$ (isomorphe Mischung mit 2 Mol. der Anilinverbindung). Sehr ähnlich der Anilinverbindung, nur tritt (111) meist hemiëdrisch, als rhombisches Sphenoïd auf. — *Bromwasserstoffs. Aethylanilin-Bromzinn*, $(C_6H_5NHC_2H_5)_2 . H_2SnBr_6$; isomorphe Mischung mit der Anilinverbindung. Monoklin, a : b : c

(1) JB. f. 1878, 695; vgl. ferner Stüber, JB. f. 1871, 447; Wurster und Nölting, JB. f. 1874, 377; W. Körner, JB. f. 1875, 316, wo der Schmelzpunkt zu 119,6° angegeben ist. — (2) Zeitschr. Kryst. 6, 478 ff. — (3) Dieser JB. S. 518. — (4) Daselbst S. 512. — (5) JB. f. 1867, 491.

= 1,5527 : 1 : 3,4201; β = 85°10′. Formen : (001)0P, (100) ∞P∞, (11$\bar{1}$) +P, (133) —P3, (10$\bar{3}$) +$^1/_3$P∞, (103) —$^1/_3$P∞. Stets nach der Orthodiagonale verlängert und mit vorherrschender Basis. Von den Hemipyramiden herrscht (133) vor, (11$\bar{1}$) tritt am häufigsten untergeordnet und halbflächig auf; ist gleichzeitig eine der zusammenstofsenden Flächen (133) unverhältnifsmäfsig entwickelt, so erhalten die Krystalle unsymmetrischen Habitus. Flächen meist etwas uneben. Fundamentalmessungen: (10$\bar{3}$):(103) 107°31, ($\bar{1}$03):(103) 72°33′, (001):(133) 73°03′, (133) : (103) 69°16′. — *Chlorwasserstoffs. Dimethylanilin-Chlorzinn*, $[C_6H_5N(CH_3)_2]_2.H_2SnCl_6$; grofse monokline Krystalle, a : b : c = 1,1460 : 1 : 0,7441; β = 70°36′. Formen : (100)∞P∞, (001) 0P, (110)∞P, (10$\bar{1}$)+P∞. Nach dem Orthopinakoïd, seltener nach der Basis tafelförmig, oder, bei Vorherrschen von Basis und Prismenflächen, von rhomboëderähnlichem Habitus. Messungen : (001):($\bar{1}$01) 37°59′, (001):(100) 70°36′, (100):(110) 47°14′. — *Bromwasserstoffs. Dimethylanilin-Bromplatin*, $[C_6H_5N(CH_3)_2]_2.H_2PtBr_6$; braunrothe, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Nadeln, nicht zu genauen Messungen geeignet. Monoklin, die Formen auf das Axenverhältnifs des salzs. Dimethylanilins zurückführbar. In der orthodiagonalen Zone zeigen die Krystalle die Formen : (100)∞P∞, (001)0P, (203)—$^2/_3$P∞, (201)—2P∞, erstere beiden vorherrschend. Winkel meist fast gleich den aus dem Axenxerhältnifs des chlorwasserstoffs. Dimethylanilin-Chlorzinns berechneten. — *Bromwasserstoffs. Diäthylanilin*, $C_6H_5N(C_2H_5)_2.HBr$; monoklin, a : b : c = 0,7550 : 1 : 1,1254; β = 83°04′. Formen : (110)∞P, (001)0P, (100) ∞P∞, nach letzterer sind die Krystalle meist tafelförmig ausgebildet. Hemipyramide (122) untergeordnet, häufig fehlend. Messungen : (110):(100) 36°51′, (100):(001) 83°04′, (001):(122) 50°52′. Ebene der optischen Axen in der Zone (100):(001), die spitze Kante zwischen diesen Flächen unter einem Winkel von 110° mit (100) abstumpfend. Mittellinie in der Symmetrieebene, 70° gegen die Verticalaxe geneigt, im stumpfen Axenwinkel austretend. Negativ, $\varrho < v$. $2H_a$ für Lithiumlicht

= 82°48′, für Natriumlicht = 83°13′, für Thalliumlicht = 83°22′; 2 H_o = 111°41′ und 2 V = 77°33′, beide für Thalliumlicht. — *Chlorwasserstoffs. Diäthylanilin - Chlorzinn*, $[C_6H_5N(C_2H_5)_2]_2 . H_2SnCl_6$; ziemlich schwer löslich, schwierig krystallisirend; an der Luft halten sich die Krystalle, unter 100° entweicht Salzsäure. Monoklin, a : b : c = 0,7997 : 1 : 0,8757; β = 80°19′. Formen : (001) 0 P, (11$\bar{1}$) + P, (110) ∞ P. Lange, dünne Prismen (110), von (11$\bar{1}$) zugeschärft oder von (001) schräg abgeschnitten. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach (001); Prismenflächen stets etwas krummflächig. Messungen : (110) : (1$\bar{1}$0) 76°30′, (110) : (001) 97°05′, ($\bar{1}$10) : (001) 81°54′, (110) : (11$\bar{1}$) 37°39′. — *Bromwasserstoffs. Diäthylanilin -Bromzinn*, $[C_6H_5N(C_2H_5)_2]_2 . H_2SnBr_6$; Krystalle mit für genauere Messungen zu krummen Flächen. Die gemessenen Winkel stimmen mit den für die Chlorverbindung berechneten nicht scharf überein. Krystalle kurzprismatisch, durch Vorherrschen von (110) und (001) von rhomboëderähnlichem Habitus.

Monoäthylanilin liefert nach G. Tobias (1) auch mit verdünnter *Ameisensäure* die *Formylverbindung*, doch weniger energisch als Anilin (vgl. Tobias, dieser Jahresbericht S. 513). Bei 5 stündigem Erhitzen von 1,8432 g Aethylanilin mit 11 ccm 14,6 procentiger Säure im Wasserbade waren circa 65 Proc. der theoretischen Menge *Formylmonoäthylanilin* entstanden. Dieses wurde als nicht erstarrendes Oel abgeschieden. Aethylanilin löst sich in verdünnter Ameisensäure.

Derselbe (2) beobachtete, daſs eine klare Lösung von *Dimethylanilin* in der gerade ausreichenden Menge 30 procentiger *Essigsäure*, oder eine durch Schütteln solcher Säure mit überschüssigem Dimethylanilin und Filtriren erhaltene Lösung schon durch geringe Erwärmung stark getrübt wird und daſs beim Kochen sich ein groſser Theil der Base als Oel abscheidet, das sich beim Erkalten wieder löst. 15 procentige *Ameisensäure* verhält sich ebenso gegen Dimethylanilin. Viel empfindlicher wird die Reaction noch, wenn man die 30 procentige

(1) Ber. 1882, 2866, 2872. — (2) Daselbst.

Essigsäure mit Hülfe von gesättigter Kochsalzlösung statt Wasser herstellt.

Zd. H. Skraup und G. Vortmann (1) haben wie auf Anilin (2) und andere aromatische Monoamine auch auf *m-Diamidobenzol* Glycerin und Schwefelsäure wirken lassen. Die Base wurde aus Nitroanilin dargestellt und das entsprechende Zinnchlorid-Doppelsalz, welches man bei der Darstellung mittelst Zinnchlorür erhält, direct in Anwendung gebracht. Von diesem Salz mischt man ohne weitere Reinigung 95 g mit 15 g Dinitrobenzol, 100 g Glycerin und 100 g concentrirte Schwefelsäure und läfst das Gemisch etwa sechs Stunden hindurch am Rückflufskühler mäfsig sieden. Später verdünnt man mit Wasser, filtrirt von einem Harz ab, schüttelt mit Aether aus, versetzt die gelben ätherischen Flüssigkeiten mit verdünnter Salzsäure und dampft die rothbraunen salzs. Lösungen ein. Das so erhaltene rohe salzs. Salz, dessen letzten Mutterlaugen man auf Ziegelsteinen absaugen lassen mufs, verwandelt man durch Kaliumdichromatlösung ins chroms. Salz : *chroms. Phenanthrolin*, $(C_{12}H_8N_2)_2Cr_2O_7$, das aus Wasser in langen goldgelben, schwer löslichen Nadeln ausfällt. Nach der Suspension in Wasser scheidet es durch Ammoniak ein gelbliches, alsbald erstarrendes Oel ab : *Phenanthrolinhydrat*, $C_{12}H_8N_2 . 2 H_2O$. Dasselbe zeigt nach dem Abpressen lange weiche Nadeln, die an der Luft nicht, indefs über Schwefelsäure Wasser verlieren und bei 65,5° schmelzen. Um daraus die wasserfreie Base darzustellen, kann man sie ein paar Stunden auf 100° erhitzen und sodann destilliren. Das so gewonnene *Phenanthrolin*, $C_{12}H_8N_2$, zeigt weifse durchsichtige, meist vierseitige hygroskopische Tafeln, die nach Naphtochinolin riechen und zwischen 78 und 78,5° schmelzen. In kaltem Wasser ist der Körper fast nicht, in kochendem ziemlich löslich; er siedet unzersetzt, aber oberhalb 360° (übrigens wurde eine gute Kohlenstoffbestimmung nicht erhalten). Das *Mono- (basische) Chlorhydrat*, $C_{12}H_8N_2 . HCl . H_2O$, krystallisirt in langen weifsen Prismen, die in Wasser leicht, in Alkohol

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 86, 304. — (2) JB. f. 1881, 910.

wenig löslich sind; auch bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure entsteht es aus alkoholischen Lösungen. Das *Di- (neutrale) Chlorhydrat*, $C_{12}H_8N_2 . 2 HCl . H_2O$, bildet sich mittelst überschüssiger conc. Salzsäure in gelinder Wärme. Es zeigt farblose kurze Prismen, die schon beim Auflösen in Wasser beziehungsweise Verdunsten der wässerigen Lösung dissociirt werden, da aus dieser das Monochlorhydrat sich abscheidet. Das entsprechende *Platindoppelsalz*, $C_{12}H_8N_2 . 2 HCl . PtCl_4 . H_2O$, ist ein fleischrother, feinkörnigerNiederschlag, der von kaltem und heifsem Wasser so gut wie nicht, von heifser Salzsäure spärlich gelöst wird. Aus heifsen sauren Lösungen krystallisirt er in kleinen röthlichgelben Nadeln. Das *Nitrat*, $C_{12}H_8N_2 . HNO_3$, bildet sich mittelst concentrirter Salpetersäure; nach der Einwirkung verdünnt man mit Wasser, neutralisirt zum gröfsten Theil mit Ammoniak und dampft zur Krystallisation ein. Zur Reinigung müssen danach die Krystalle (lange glänzende dünne Prismen) mit absolutem Alkohol ausgekocht werden, von welchem etwas beigemengte freie Base aufgenommen wird. Das *Pikrat*, $C_{12}H_8N_2 . C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, fällt in lichtgelben mikroskopischen, in kochendem Alkohol sehr schwer löslichen, bei 238 bis 240° schmelzenden Prismen aus. Auch mit *Jodmethyl* (4 Thln.) vereinigt sich die Base zu der Verbindung : $C_{12}H_8N_2 . CH_3J$, welche zweckmäfsig unter Hinzufügung von Methylalkohol (5 Thln.) bei 100° bereitet wird. Dieses *Jodmethylat* krystallisirt in dunkelgelben centimeterlangen breiten Prismen, die aus Wasser gereinigt werden können; in Aether ist es nicht, in Alkohol schwierig, in Wasser leicht löslich; mit letzterem scheint es auch ein *Hydrat*, $C_{12}H_8N_2 . CH_3J . H_2O$, zu bilden. Ein *Bromadditionsproduct*, $(C_{12}H_8N_2)_2Br_3$ [oder $(C_{12}H_8N_2)_2Br_3H$?], entsteht aus dem Phenanthrolin, wenn man dasselbe in concentrirter heifser alkoholischer Lösung mit Brom behandelt. Dasselbe krystallisirt in schön roth gefärbten Massen, die bei 176 bis 178° schmelzen und mit Ammoniak unter stürmischer Reaction Phenanthrolinhydrat regeneriren. Giebt man zu in Wasser gelöstem Phenanthrolinchlorhydrat titrirtes Bromwasser, so gelingt es ein, allerdings leicht zersetzliches, *Additionsproduct* der Formel $C_{12}H_8N_2 . Br_2$ zu er-

halten. Dieses, welches einen lichtgelben krystallinischen Niederschlag bildet, ist in Wasser kaum löslich, schmilzt bei 149° unter vorhergehender Rothfärbung und erleidet sowohl beim Kochen mit Wasser als auch beim Aufbewahren Zersetzung, im letzteren Falle unter Entstehung einer dunkelrothen Substanz. Beim Erhitzen mit Alkohol erfährt dieses Dibromid Zersetzung zu dem obigen Additionsproduct, $(C_{12}H_8N_2)_2Br_2$; die rothe Substanz beim Kochen mit Wasser gleichfalls Umwandlung in dieses. Kocht man letztere Substanz längere Zeit hindurch mit Alkohol, so geht sie durch Orange und Gelb in farblose lange Nadeln über, die aus *bromwasserstoffs. Phenanthrolin* bestehen. Dieselben sind in Wasser sehr leicht, in Alkohol sehr schwer löslich, schmelzen zwischen 278 und 280° und werden durch Ammoniak leicht zu Phenanthrolin zersetzt. Schliefst man Phenanthrolin mit Brom und Wasser in ein Rohr ein und erhitzt mehrere Stunden hindurch auf 120 bis 130°, so gelingt es zwar ein *Bromderivat*, aber keins von einer einfachen Zusammensetzung zu erhalten; es entsteht vielmehr ein Gemisch von Di- und Tribromphenanthrolin. Auch nascirender Wasserstoff (Zinn und Salzsäure) gab kein einfaches Hydrür (vielleicht bildete sich ein Gemenge von Tetra- und Octohydrür); durch *Oxydation* wurden hingegen gute Resultate erhalten. Zu dem Zwecke trägt man 5 g wasserfreies Phenanthrolin in wenig kochendes Wasser ein, verdünnt mit kaltem Wasser bis auf 1 Liter und versetzt den so erhaltenen dünnen Krystallbrei allmählich mit 4- bis 5procentigem Kaliumpermanganat. Die Reaction resp. Entfärbung der Chamäleonlösung geht nach folgender Gleichung schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich : $3\,C_{12}H_8N_2 + 8\,KMnO_4 = 3\,C_{12}H_8N_2O_4 + 4\,K_2O + 8\,MnO_2$. Nach der Einwirkung wird zur besseren Abscheidung des Superoxyds im Wasserbade erhitzt, danach das Filtrat mit Salpetersäure annähernd neutralisirt, mit Silbernitrat versetzt und sodann wieder mit der Säure, als noch Abscheidung erfolgt. Das derart gewonnene Silbersalz kann mit Schwefelwasserstoff zersetzt und auf die Weise eine Säure : *Dipyridyldicarbonsäure*, $C_{12}H_8N_2O_4 . 2\,H_2O$, erhalten werden. Diese fällt zunächst aus dem eingeengten Filtrat vom Schwefel-

silber in gelblich rothen Tafeln aus, welche durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter Zusatz von Blutkohle leicht farblos zu erhalten sind. Ihre letzten Mutterlaugen enthalten aufserdem eine zweite Säure, welche übrigens hauptsächlich im Filtrat vom obigen Silbersalz enthalten ist. Um sie aus demselben zu gewinnen, wird das Silber des Filtrats mit Salzsäure ausgefällt, mit Soda neutralisirt, auf ein geringes Volum verdampft und endlich Alkohol hinzugefügt. Dieser fällt den gröfsten Theil der anorganischen Salze und läfst sich der Rest durch Wiederholung der letzteren Operationen völlig abscheiden. Von den alkoholischen Lösungen wird sodann der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Kupferacetat versetzt und aus dem gewonnenen blauen Kupferniederschlag endlich die Säure mittelst Schwefelwasserstoff abgeschieden. Dieselbe erwies sich als *Chinolinsäure* (1), $C_7H_5NO_4$, vom Schmelzpunkt 231°. Die reine *Dipyridyldicarbonsäure* zeigt grofse farblose Tafeln obiger Zusammensetzung(S. 527), die sich in Aether, Benzol und kaltem Wasser schwierig, leichter in heifsem, leicht in Alkohol lösen, geruchlos sind und angenehm säuerlich schmecken. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 217° (unter Gasentwicklung), die wasserfreie bei 214 bis 215° unter Bräunung. Ihre wässerige, sowie alkoholische Lösung wird durch Eisenvitriol gelb bis blutroth gefärbt, durch Eisenchlorid mit Natriumcarbonat gelblich amorph gefällt, welche Fällung später krystallinisch wird. Nach V. v. Lang ist das Krystallsystem der Säure triklin. a : b : c = 0,5909 : 1 : 0,9773. Winkel : bc = 102°22′, ca = 98°51′, ab = 84°12′. Beobachtete Flächen : (010), (001), (110), (1$\bar{1}$0), (111), ($\bar{1}$$\bar{1}$1), ($\bar{1}$11), ($\bar{1}$$\bar{1}$1). Die Krystalle sind entweder tafelförmig durch das Vorherrschen von (010) oder säulenförmig durch das Vorherrschen von (110) und (1$\bar{1}$0). Das neutrale *Kaliumsalz* ist zerfliefslich, das *saure* $C_{12}H_7KN_2O_4 . 1^1/_2 H_2O$, welches wie jenes durch Ver-

(1) Besser, zum Unterschiede von der JB. f. 1880, 948 so benannten Säure anderer Zusammensetzung, *Dicarbopyridinsäure* (JB. f. 1879, 784) zu bezeichnen; siehe auch Skraup, JB. f. 1881, 910.

rühren mit Alkohol aus der wässerigen concentrirten Lösung zum Auskrystallisiren gebracht werden kann, zeigt gut ausgebildete Prismen. Das *Calciumsalz*, $C_{12}H_6CaN_2O_4 . 3H_2O$, zeigt schimmernde Blättchen, das *Baryumsalz*, $C_{12}H_6BaN_2O_4 . 1^1/_2 H_2O$, körnige Massen, das *Kupfersalz* (+ $3H_2O$; aus Säure und Kupferacetat) grünlichblaue, feinkörnige Krystalle. Von *Silbersalzen* scheint im reinen Zustande nur ein *saures* $C_{12}H_7AgN_2O_4 . 4H_2O$ erhalten werden zu können. Dieses entsteht in obiger (S. 527) Weise, zweckmäſsig bei Anwendung einer Säurelösung von 1 : 50. Auch eine *Chlorwasserstoffverbindung* $C_{12}H_8N_2O_4 . 2HCl$ existirt. Man erhält sie durch Verdampfen der Componenten und Hinstellen der zurückbleibenden gummiartigen Masse mit concentrirter Salzsäure. Nach einigen Tagen bilden sich sodann durchsichtige Prismen, die in Wasser leicht löslich sind und aus diesem sich amorph ausscheiden. Platinchlorid fällt aus der verdünnten salzs. Lösung der Säure groſse dicke gelbe Prismen, die ohne Zersetzung mit Wasser nicht gewaschen werden können, des *Platinsalzes* $(C_{12}H_8N_2O_4)_2 . 2HCl . PtCl_4$. In der Mutterlauge desselben scheint noch ein Salz der Formel $C_{12}H_8N_2O_4 . 2HCl . PtCl_4 . 3H_2O$ (gelbe rhombische Tafeln) vorzukommen. — Erhitzt man die Dipyridyldicarbonsäure anfänglich auf 110°, dann kürzere Zeit ($^1/_2$ Stunde) auf 190°, so verliert sie neben dem Krystallwasser auch Kohlensäure und geht dadurch in *Dipyridylmonocarbonsäure*, $C_{11}H_8N_2O_2$, über. Nach der Reinigung aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle, wobei etwas braune Substanz zurückbleibt, krystallisirt sie mit $1^1/_2$ bis 2 Mol. Wasser aus, welches zum gröſsten Theil bei 100°, vollständig indeſs erst bei 150° entweicht. Im Uebrigen bildet sie zarte weiſse Nadeln, die nach dem Trocknen bei 100° zwischen 182,5 und 184° schmelzen und in höherer Temperatur unter geringer Zersetzung destilliren. Diese Monocarbonsäure ist in kaltem Wasser wie Alkohol schwer, in heiſsem Wasser leicht, in kochendem Alkohol wie in verdünnten Mineralsäuren sehr leicht löslich. Ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenvitriol keine, mit Eisenchlorid eine gelbbraune Färbung; Kupferacetat färbt sie anfänglich schön hellblau, später setzen sich aus einer solchen Lösung himmelblau gefärbte, seide-

glänzende kleine Nadeln ab. Auch Platinchlorid und Silbernitrat fällen die Lösung der Säure; mit letzterem entsteht aber beim Ueberschufs sowohl von diesem als der Säure wieder Auflösung. Das hiernach vorsichtig aus heifser Lösung zu bereitende *Silbersalz*, $C_{11}H_7AgN_2O_2 . {}^1/_2 H_2O$, ist ein dichter, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag. Das *Calciumsalz*, $(C_{11}H_7N_2O_2)_2 Ca . 2 H_2O$, fällt in glänzenden Nadeln aus. Erhitzt man dieses Salz mit Aetzkalk, so destillirt *Dipyridyl*, $C_{10}H_8N_2$, zunächst als braunes Oel, das durch Ausschütteln und später Rectificiren gereinigt werden kann. Der Siedepunkt des reinen Körpers liegt bei 287 bis 289°; er ist schwerer als Wasser und mit diesem fast nicht zu verflüchtigen. Die *Pikrinsäureverbindung*, $C_{10}H_8N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, besteht aus mattgelben kleinen, in kaltem Alkohol schwer, in heifsem ziemlich leicht löslichen Nadeln, die bei 149,5° schmelzen; das *Platinsalz*, $C_{10}H_8N_2 . 2 HCl . PtCl_4 . {}^1/_2 H_2O$, bildet einen lichtgelben, selbst in heifsem Wasser sowie auch Salzsäure schwer löslichen Niederschlag, der bei 160° sich zu zersetzen beginnt. — Dem *Phenanthrolin* geben Sie eine Phenanthren-ähnliche Constitution, das heifst Sie nehmen den geläufigen Ansichten zufolge an, dafs sich zu seiner Bildung 3 Pyridinkerne mit 2 Stickstoffatomen eingeschachtelt haben, so dafs die *Constitution* desselben wäre $(C_5H_3N)=C_2H_2=(C_5H_3N)$.

Diformyl-m-Phenylendiamin (1) erhielt G. Tobias (2) durch $1^1/_2$stündiges Kochen von 4,2 g *m-Phenylendiamin* mit 30 g 16,3 procentiger *Ameisensäure* (etwas mehr als 2 Mol.). Schmelzpunkt der gereinigten Substanz 155°. Nach dem Erwärmen derselben mit Salzsäure giebt sie deutlich die Griefs'sche Reaction mit salpetriger Säure, vorher nicht. Die Analyse stimmt zu $C_6H_4(NHCOH)_2$. Die alkoholische Lösung des Körpers liefert mit alkoholischem Natron versetzt Blättchen des *Natriumsalzes*.

J. Zimmermann (3) untersuchte die Einwirkung von *Chloressigsäureäther* auf *Phenylendiamin*. 2 Mol. Phenylendiamin

(1) Klusemann, JB. f. 1874, 848; Wundt, JB. f. 1878, 470. — (2) Ber. 1882, 2447. — (3) Ber. 1882, 518.

reagiren mit 2 Mol. *Monochloressigsäure* in ätherischer Lösung unter Bildung von monochloressigs. Phenylendiamin, welches, mit Wasser gekocht, nicht analog den betreffenden Anilin-, o- und p-Toluidinsalzen salzs. Phenylendiamin und das bezügliche Glycocoll liefert, da das Salz wieder zersetzt wird. Erwärmt man dagegen 2 Mol. Monochloressigsäureäther mit 2 Mol. Phenylendiamin gelinde, so resultirt *m-Phenylendiglycocolläthyläther*, C_6H_4=[$-CH_2NH-COOC_2H_5$, $-CH_2NH-COOC_2H_5$], vom Schmelzpunkt 73°; Nadeln, sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — *Toluylendiamin* reagirt ähnlich wie Phenylendiamin mit Chloressigsäureäther.

Nach Eug. Lellmann (1) geben *m-* und *p-Phenylendiamin* in Form ihrer *Dirhodanate* unter gleichen Bedingungen die entsprechenden *Dithioharnstoffe*, *o-Phenylendiamin* hingegen giebt den *Monothioharnstoff* neben Rhodanammonium. — *o-Phenylenthioharnstoff* hat einen etwas höheren Schmelzpunkt (circa 290°), als Er früher (2) angegeben hatte; die Darstellung ist dort beschrieben. Formel C_6H_4=[-NH-, -NH-]=CS. Bei schnellem Schmelzen schwärzt der Körper sich nur wenig und erstarrt beim Erkalten blätterig-krystallinisch. Aus wässerigem Ammoniak krystallisirt derselbe in grofsen farblosen Blättern. — *m-Phenylendithioharnstoff*, erhält man analog der vorigen Verbindung als schwer löslich in allen Lösungsmitteln; am besten krystallisirt man aus verdünnter Sodalösung um. Es zeigt kleine Blättchen vom Schmelzpunkt 215° und der Formel : C_6H_4=[$-NHCSNH_2$, $-NHCSNH_2$]. Leichter löslich in Alkalilösungen, durch Säuren wieder fällbar. — *p-Phenylendithioharnstoff*, C_6H_4=[$-NHCSNH_2$, $-NHCSNH_2$], entsteht leichter als die vorher genannten Verbindungen. Wie diese ist sie in kaltem Wasser nicht, in Alkohol schwer löslich und aus wässerigem Ammoniak in kleinen farblosen Nadeln zu erhalten vom Schmelzpunkt 218°.

P. Hepp (3) erhielt durch Reduction des *Trinitrobenzols* (4) vom Schmelzpunkt 121 bis 122°, welches durch Nitriren des

(1) Ber. 1882, 2839. — (2) Dieser JB. S. 391. — (3) Ann. Chem. 215, 348. — (4) Dieser JB. S. 454 und JB. f. 1876, 375.

m-Dinitrobenzols entstand, mit Zinn und Salzsäure, Zerlegen des krystallisirten Chlorzinndoppelsalzes mit Wasser und Schwefelwasserstoff und Verdunsten der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure und festem Kali ein in Wasser sehr lösliches *Triamidobenzolchlorhydrat*. Dieses zersetzt sich beim Verdampfen seiner wässerigen Lösung in der Wärme unter Bildung von viel Salmiak. Aehnlich scheint sich *Triamidophenol* zu verhalten, denn während Salkowski (1) beim Einkochen der durch Reduction von *Pikramid* mit Salzsäure und Zinn resultirenden Flüssigkeit ein Diamidodioxybenzolchlorhydrat erhielt, gelangte Hepp durch Ausfällen derselben mit starker Salzsäure zum *Triamidophenolchlorhydrat*.

A. Ehrlich (2) hat die Methoden von Beilstein und Kuhlberg (3) sowie von Widman (4) zur Darstellung des *m-Toluidins* aus *m-Mononitro-p-acettoluid* resp. *m-Mononitrobenzaldehyd* unter einander verglichen. Bei der Nitrirung des *p-Acettoluids* fand Er die von Cosack (5) vorgeschlagene Modification für zweckmäfsig. Die Acetylgruppe spaltete Er durch Kochen mit Salzsäure ab. Die Amidogruppe wurde aus dem *m-Mononitro-p-toluidin* entweder nach Goldschmidt's (6) Verfahren, oder besser durch Erhitzen mit alkoholischer Aethylnitritlösung abgeschieden. Die Reduction des *m-Mononitrotoluols* nach Cosack mit Zinnchlorür und Salzsäure statt Zinn und Salzsäure fand Ehrlich nicht zweckmäfsig. — Bei dem Widman'schen Verfahren fand Er es zweckmäfsig, das Nitrirungsverfahren von Friedländer und Henriques (7) anzuwenden. 110 g Salpeter wurden in Schwefelsäure gelöst und, bei höchstens 5°,

(1) JB. f. 1874, 723. — (2) Ber. 1882, 2009. — (3) JB. f. 1869, 402, 676. Die dort angewandte Bezeichnung o-Toluidin wurde von Lorenz in der JB. f. 1874, 747 citirten Abhandlung in m-Toluidin verwandelt, da es ein (1,3) Derivat des Benzols ist; vgl. auch JB. f. 1880, 539 (2). In der Abhandlung von Beilstein und Kuhlberg, JB. f. 1871, 712 ist nun o- für m-Toluidin zu setzen. — (4) JB. f. 1880, 542; f. 1881, 465; vgl. auch Vienne und Steiner, JB. f. 1881, 465. — (5) JB. f. 1880, 539. — (6) In der JB. f. 1878, 504 citirten Abhandlung. — (7) In der JB. f. 1881, 601 citirten Abhandlung.

100 g käuflichen *Benzaldehyds* eingetragen. Ausbeute 95 Proc. des aus Benzol und Ligroïn umkrystallisirten *m-Nitrobenzaldehyds*. — Das Chloriren des letzteren geht bei Anwendung des reinen krystallisirten m-Nitrobenzaldehyds nach der von Widman benutzten Methode glatt von statten. Die langwierige Arbeit des allmählichen Eintragens von Zinkstaub bei der Reduction des *m-Nitrobenzalchlorids* hat Ehrlich dadurch vermieden, dafs Er statt des Zinkstaubes Zinkplatten anwandte und die Reaction sich selbst überliefs. — Die von Cosack (a. a. O.) vergeblich versuchte Darstellung der *m-Toluylamidoëssigsäure* oder des *m-Toluylglycocolls*, $C_9H_{11}NO_2$, gelang Ehrlich, indem Er 2 Mol. m-Toluidin in Aetherlösung mit 1 Mol. *Monochloressigsäure* reagiren liefs und das gebildete *chloressigs. Toluidin* mit Wasser kochte, bis deutlich Salzsäure entwich. Nach dem Erkalten schied sich das Glycocoll aus, welches das *Kupfersalz* $(C_9H_{10}NO_2)_2Cu \cdot 2H_2O$ lieferte. — 2 Mol. m-Toluidin in Aetherlösung mit 1 Mol. *Chloressigsäure-Aethyläther* 15 bis 20 Minuten erhitzt, lieferte eine beim Erkalten erstarrende Reactionsmasse, welche aus Alkohol umkrystallisirt den *m-Toluylglycocolläthyläther*, $CH_2=[-NHC_7H_7, -COOC_2H_5]$ darstellte. Schmelzpunkt 68°. — Seine mit Ammoniak versetzte Alkohollösung scheidet nach 24stündigem Stehen bei langsamem Verdunsten das *Amid* des Toluylglycocolls (*Toluylamidoessigsäure-Amid* oder *Toluylamidoacetamid*) in langen Nadeln aus.

A. Étard (1) hat, analog wie Laurent und Gerhardt (2) das Benzoylanilid oder Benzylenanilin aus Benzaldehyd und Anilin, aus 1 Mol. *o-Toluidin* und 1 Mol. *Benzaldehyd* das *Benzylen-o-toluidin*, $C_6H_4(CH_3)N=CHC_6H_5$, dargestellt. Dieses siedet bei 314° (uncorrigirt). Es reagirt in Gegenwart von Wasser wie ein Aldehyd, weil es dann wieder Benzaldehyd und Toluidin liefert, namentlich in der Siedehitze. Bei mehrstündigem Stehen mit saurem schwefligs. Natrium liefert es *benzoylschwefligs. Natrium*. Concentrirte Salzsäure löst das Benzylen-o-toluidin, Wasser fällt daraus Bittermandelöl, während

(1) Compt. rend. 95, 730. — (2) JB. f. 1850, 488.

salzs. o-Toluidin gelöst bleibt. Die Dämpfe concentrirter Salpetersäure führen das Benzylen-o-toluidin in salpeters. Toluidin über. Bei der trockenen Destillation entstehen Toluol und Benzonitril nach der Gleichung $CH_3-C_6H_4-N=CH-C_6H_5 = C_6H_5CH_3 + C_6H_5CN$, ferner Wasserstoff und *Methylphenanthridin*, $C_{14}H_{11}N$, nach : $CH_3-C_6H_4-N=CH-C_6H_5 = CH_3-\underline{C_6H_3-N=CH-C_6H_4} + H_2$. Letztgenannte Base ist Methylphenanthren, in dem die Acetylengruppe durch CNH ersetzt ist. Sie siedet über 360°, schmilzt bei 170° und erstarrt strahlig-krystallinisch. Wässerige Salzsäure löst sie nicht, in alkoholischer Lösung der Base erzeugt sie ein *Chlorhydrat*. *o-* und *p-Toluidin* gaben entsprechende Resultate mit anderen Aldehyden, worüber Étard noch berichten will.

Nach G. Tobias (1) entstehen mit verdünnter Ameisensäure (2) *Formylverbindungen* des *o-* und *p-Toluidins* ebenso wie das *Formanilid* (3). — 20 g o-Toluidin und 60 g 16,3procentiger *Ameisensäure* gaben nach $^5/_4$stündigem Kochen 21, nach weiterem einstündigem Kochen noch 2 g Rohtoluid. Der gröfste Theil davon destillirte bei 280 bis 290° und erstarrte blätterig; die Krystalle mit verdünnter Salzsäure gewaschen und aus Aether umkrystallisirt, schmolzen bei 58° (Ladenburg (2) giebt 56,5 bis 57,5° an). — p-Toluidin gab bei gleicher Behandlung nach einer Stunde 22, nach zwei weiteren Stunden noch 1,5 g Rohproduct. Das reine Product schmilzt bei 52°. Die Producte erwiesen sich bei der Analyse als *Formo-o-* und *-p-toluide*, $C_6H_4(CH_3)NHCOH$. Ihre *Natriumsalze* (4) sind in Alkohol sehr schwer löslich, sie fallen in Blättchen aus, wenn alkoholische Lösungen der Formylverbindungen (*Formanilid* verhält sich ebenso) mit den zur Salzbildung nöthigen Mengen alkoholischer Natronlösung versetzt werden. Wasser zersetzt die Salze. Sie enthalten 1 Mol. Krystallwasser. Beim Liegen im

(1) Ber. 1882, 2446. — (2) Vgl. Ladenburg, JB. f. 1877, 483, o-Toluidin gegen Ameisensäure. — (3) Tobias, dieser JB. S. 513 f. — (4) Ber. 1882, 2450.

Exsiccator, schneller beim Erhitzen zersetzen sie sich; die Titrirung der mit Wasser und etwas Weingeist angerührten Substanzen mit Schwefelsäure ergab dann wesentlich niedrigere Natriumgehalte.

Chlorwasserstoffs. p-Toluidin-Chlorzinn, $(C_7H_7NH_2)_2 . H_2SnCl_6$, ist nach Th. Hiortdahl (1) durch grofse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Es ist monoklin, a : b : c = 1,8341 : 1 : 3,3702; β = 81°20′. Formen : (001)0P, (100)∞P∞, (11$\bar{1}$) +P, (111) —P, (10$\bar{1}$)+P∞, (102)+ $^1/_2$P∞, (102)—$^1/_2$P∞. Nach der Orthodiagonale gestreckt, theils sechsseitige Tafeln mit vorherrschender Basis, theils dicke Prismen von den Flächen der orthodiagonalen Zone gebildet, wovon (100) und (10$\bar{1}$) mehr untergeordnet sind, während die zwei anderen Hemidomen mehr vorherrschen; Flächen meist etwas uneben. (001):(102) 38°35′, (102):(100) 42°45′, (11$\bar{1}$):(00$\bar{1}$) 79°13′. Ebene der optischen Axen senkrecht auf der Symmetrieebene. Optisch positiv, $\varrho > v$ (?). Für Natriumlicht ist $2H_a$ = 88°34′, $2H_o$ = 122°45′, 2V = 77°.

F. Morley (2) erhielt durch vierstündiges Erhitzen von 1 Mol. *p-Toluidin* mit 1 Mol. *Propylenoxyd* auf dem Wasserbade, fractionirte Destillation und Umkrystallisiren aus Benzol als Hauptproduct einen Körper von der Zusammensetzung des *Oxypropyl-p-toluidins*, $N\equiv[-C_3H_7O, -C_7H_7, -H]$, vom Schmelzpunkt 74°. Es siedet bei circa 290° unter theilweiser Zersetzung. Nicht löslich in Wasser, aber sehr leicht in Benzol und Aether. Bei längerem Erhitzen auf 280° verliert es Wasser und scheidet Kohle ab. Aus einer wässerigen Lösung des Chlorhydrats fällt Goldchlorid ein ölartiges Salz. — Nach einer weiteren Mittheilung Desselben (3) ist es bei Darstellung des Oxypropyl-p-toluidins vortheilhafter, die Anwendung von Wärme zu vermeiden und dafür die Lösung des p-Toluidins in Propylenoxyd einige Tage stehen zu lassen. Man kann dann die entstandenen Krystalle abfiltriren, abpressen und aus Petroleumäther umkry-

(1) Zeitschr. Kryst. 6, 484. — (2) Ber. 1882, 179. — (3) Chem. Soc. J. 41, 387.

stallisiren oder das Basengemisch in die Oxalate überführen und diese aus Wasser umkrystallisiren. Das oxals. p-Toluidin ist bekanntlich fast unlöslich, das oxals. Oxypropyl-p-toluidin sehr löslich. Den Siedepunkt giebt Morley jetzt zu 293° (corrigirt) an. Das saure *oxals. Salz*, $C_{10}H_{15}NO . H_2C_2O_4$, schmilzt bei 151°, ein neutrales Oxalat konnte nicht erhalten werden. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, giebt das saure Salz Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure aus. Es hinterbleibt als Hauptproduct ein bei circa 270° siedender, nicht basischer Körper.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von H. Becker (1) erhält man durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Dinitrotoluol 1, 3, 5 (2) ein *Mononitrotoluidin* in gelbrothen Nadeln, die in heifsem Wasser löslich sind und bei 95° schmelzen. Das entsprechende *Chlorhydrat* krystallisirt in grofsen Prismen, ist leicht zersetzlich und in Wasser leicht löslich. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid erhält man aus dem Nitrotoluidin eine bei 177° schmelzende *Benzoylverbindung*. — Siehe die folgende Abhandlung.

A. Bernthsen (3) erhielt bei Wiederholung der Arbeit von Limpricht und Cunerth (4) über das bei 94,5° schmelzende *Mononitrotoluidin* aus flüssigem Dinitrotoluol abweichende Resultate. Nach Ihm ist das Hauptproduct von der Reduction des Dinitrotoluols ein Mononitrotoluidin vom Schmelzpunkt 91,5°. Die *Benzoylverbindung* desselben schmilzt zwischen 167 und und 167,5°, während diejenige des aus festem Dinitrotoluol entstehenden o-Nitro-p-toluidins (Schmelzpunkt 77,5 resp. 78°) fast den gleichen Schmelzpunkt (170 bis 171°) zeigt. Hiernach ist eine Unterscheidung der Körper durch die Benzoylverbindungen nicht wohl möglich. Ihre Trennung wurde daher mittelst der *salzs. Salze* bewirkt, von denen dasjenige des Nitrotoluidins vom Schmelzpunkt 91,5° aus dem Basengemisch zunächst auskrystallisirte. Es fand sich indefs, dafs auch eine Scheidung

(1) Ber. 1882, 1138. — (2) JB. f. 1881, 522. — (3) Ber. 1882, 3016. — (4) JB. f. 1874, 754.

mittelst Benzoylchlorid auf die Weise möglich war, dafs man das Basengemisch in Aether löst, zu dieser Lösung ersteres hinzugiebt und mäfsig erwärmt. Die Benzoylirung findet dann zunächst beim o-Nitro-p-toluidin statt und es bleibt daher, nach eventueller wiederholter Behandlung und Auskrystallisiren, da überdiefs etwa die Hälfte des Basengemisches in die salz. Salze übergeht, das salzs. Salz des Nitrotoluidins vom Schmelzpunkt 91,5° zurück. Dieses kann übrigens von dem Rest der Benzoylverbindungen durch Ausziehen mit verdünnter heifser Salzsäure getrennt werden, welche die letzteren wenig löst. Bernthsen läfst zunächst es unentschieden, ob das bei 91,5° schmelzende Nitrotoluidin mit dem Limpricht-Cunerth'schen Körper vom Schmelzpunkt 94,5° identisch ist oder nicht, glaubt aber an die Identität derselben. — Siehe auch Becker, S. 536.

O. Hinsberg (1) erhielt beim Zusammenschmelzen von *Oxalsäure* mit *m-Nitro-p-toluidin* bei 110 bis 130° *Mononitrooxalyltoluidid* (2), C_6H_3–CH_3=[–NO_2, –NHCO–CO–NH–, NO_2–]=$C_6H_3CH_3$, und *Nitrooxalyltoluidsäure*, C_6H_3≡[–CH_3, –NO_2, –NH COCOOH], letztere aus verdünntem Alkohol in gelbrothen Blättchen mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisirend, welches sie bei 100° verlieren. Bei circa 150° zersetzt sie sich, ohne vorher zu schmelzen. Das *Natriumsalz* enthält 1, das *Baryumsalz* 3 Mol. Krystallwasser. Der *Aethyläther* schmilzt bei 127 bis 128°, beim Kochen mit starken Alkalilaugen liefert er Nitrotoluidin, Oxalsäure und Alkohol. — Das Nitrooxalyltoluidid giebt bei der Reduction mit Zink und Eisessig das *Oxalyldiamidotoluol*, C_6H_3≡[–CH_3, –NH_2, –NHCO–CONH–, NH_2–, CH_3–]≡C_6H_3, welches bei 130° unter Wasserabgabe eine *Halbanhydrobase* C_6H_3≡[–CH_3, –N, –NH–C–CO–NH–, NH_2–, CH_3–]≡C_6H_3 zu bilden scheint, während über 300° 2 Mol. Wasser austreten und *Anhydrooxalyldiamidotoluol* (3), C_6H_3≡[–CH_3, –N, –NH–C–

(1) Ber. 1882, 2690. — (2) Ox-p-dinitrotoluid von Hübner und Rudolph, JB. f. 1875, 670, oder Oxdinitrotoluidid (Dinitroditolyloxamid), S. 372 des JB. f. 1881, 431 citirten Bandes. — (3) Vgl. auch Hübner, JB. f. 1881, 440.

C–NH–, N–, CH_3–]≡C_6H_3, entsteht, dessen *Sulfat* 2($C_{16}H_{14}N_4$). H_2SO_4.4H_2O ist. Das *Chlorhydrat* und das *Acetat* (beide wasserfrei) geben in der Wärme und in Berührung mit Wasser die Säuren aus. — Von Salzen des Oxalyldiamidotoluols wurden untersucht das *schwefelsaure* (+ 5H_2O), das *salzsaure* (+ H_2O) und dessen *Platinchloriddoppelsalz*, $C_{16}H_{18}N_4O_2$. 2H_2PtCl_6. Das Chlorhydrat giebt mit Wasser in Berührung und bei 100° die ganze Säure ab. — Nitrooxalyltoluidsäure bildet bei der Reduction mit Zink und eventuell Eisessig sofort eine wasserärmere Verbindung, indem aus 1 Mol. Amidoverbindung ½ Mol. Wasser sofort, das zweite ½ Mol. bei 140° austritt. Beim Lösen in Wasser nehmen 2 Mol. der Anhydroverbindung 1 Mol. Krystallwasser auf. Die *Anhydroamidooxalyltoluidsäure*, deren Zusammensetzung Hinsberg durch die Formel 2C_6H_3≡[–CH_3, –N, –NH–(C_2O_2H)].H_2O ausdrückt, schmilzt unter geringer Zersetzung über 300°. Sehr schwache Säure, da ihre Salze durch kohlensäurehaltiges Wasser zerlegt werden. Mit Essigsäure bildet sie die, durch Wasser und in der Wärme zerfallende Verbindung $C_9H_8N_2O_2$.CH_3COOH. Der Anhydroamidooxalyltoluidsäure in wasserfreiem Zustande giebt Er die Constitutionsformel $C_6H_3CH_3$=[–N=C–OH, –NH–C=O].

Ueber das *Xylidin* aus dem *Nitro-m-xylol*, C_6H_3≡[$NO_{2[1]}$, –$CH_{3[2]}$, –$CH_{3[4]}$], wurde bereits S. 411 dieses Jahresberichts referirt [J. Remsen und M. Kuhara (1)].

G. Benz (2) untersuchte die Einwirkung von *Aethylalkohol* und Chlorzink auf *Anilin* und *o-Toluidin*. Gleiche Moleküle Weingeist, Anilin und Chlorzink wurden 8 Stunden auf 200 bis 230° erhitzt und als es sich zeigte, daſs keine bedeutende Reaction stattgefunden hatte, eine gleiche Mischung auf 280° ebenso lange erhitzt. Ammoniak schied aus der salzs. Lösung des Reactionsproductes ein Oel aus, welches nach dem Verdunsten seiner ätherischen Lösung fractionirt destillirt wurde.

(1) Am. Chem. J. 3, 432. — (2) Ber. 1882, 1646.

Zunächst ging Anilin über; die Hauptmenge siedete nach wiederholten Rectificirungen bei 210 bis 220°. Das aus dem mehrfach umkrystallisirten, schwer löslichen, schwefels. Salze dieser Fraction durch Lauge wieder abgeschiedene Oel siedete bei 213 bis 214°. Es erwies sich als identisch mit dem *α-Amidoäthylbenzol* von Beilstein und Kuhlberg (1), welches Diese als eine p-Verbindung erkannt hatten, identisch mit A. W. Hofmann's (2) *Phenäthylamin* vom Siedepunkt 212°. Wendet man grofsen Ueberschufs von Chlorzink an, so erfolgt die Bildung des *p-Amidoäthylbenzols* aus Anilin und Aethylalkohol auch schon bei 200 bis 220°. — 1 Mol. *Aethyläther* giebt bei achtstündigem Erhitzen auf 280 bis 300° dieselben Producte mit 2 Mol. *Anilin* und 1 Mol. Chlorzink, wie oben Aethylalkohol, nur geht die Reaction weniger vollständig vor sich. — Als gleiche Moleküle Aethylalkohol, o-Toluidin und Chlorzink acht Stunden auf 270° erhitzt wurden und mit dem Producte wie bei der Darstellung des p-Amidoäthylbenzols verfahren wurde, resultirte als Hauptmasse eine bei 220 bis 250° siedende Fraction, deren Reinigung durch das *schwefels. Salz* wegen dessen zu grofser Löslichkeit mifslang, während die Base aus dem schwer löslichen, aus Wasser umkrystallisirten *oxals. Salz* als ein constant bei 229 bis 230° siedendes Oel erhalten wurde. Dasselbe gab die Isocyanürprobe und lieferte durch die *Diazoverbindung* grofse Mengen eines constant siedenden *Phenols;* es war also ein primäres Amin und zwar zu Folge der Analyse ein *Aethyl-o-amidotoluol,* $C_6H_3{\equiv}[-C_2H_5, -CH_3, -NH_2]$. Von Derivaten wurden die *Acetylverbindung*, das *schwefels.* und neutrale *oxals. Salz* dargestellt und untersucht.

Ueber die Darstellung des *p-Amidostyrols* (Schmelzpunkt 76 bis 81°) aus p-Amidozimmtsäure durch A. Bernthsen und F. Bender (3) wurde bereits auf S. 409 dieses Jahresberichts referirt.

(1) In der JB. f. 1870, 524 citirten Abhandlung. — (2) JB. f. 1874, 722. — (3) Ber. 1882, 1982.

Ad. Baeyer und L. Landsberg haben in der S. 419 dieses Jahresberichts citirten Abhandlung „über Synthesen mittelst des Phenylacetylens und seiner Derivate“ Darstellung, Eigenschaften undDerivate des *o-Monoamidophenylacetylens* und *o-Diamidodiphenyldiacetylens* beschrieben.

J. Eisenberg (1) hat Derivate des *Mesidins*, $C_9H_{11}NH_2$ (2), (*Amidomesitylens*, *Mesitylenamins*, *Mesitilidins*, *Cumidins* (3)) dargestellt und beschrieben. Das Mesidin war durch 24stündiges Erhitzen von salzs. Xylidin und Methylalkohol bei 20 atm Druck auf 250° (vgl. Hofmann (4)) dargestellt worden. Es siedete nach fractionirter Destillation bei 225 bis 227°, wie auch Ladenburg (2) sowie Biedermann und Ledoux (2) angaben. — Beim Digeriren des Mesidins mit Schwefelkohlenstoff entstanden zwei Körper je nach der Dauer und der Anwendung von alkoholischem Kali. Wendet man letzteres an und nimmt auf 1 Thl. Mesidin 2 Thle. Schwefelkohlenstoff, so entweicht beim Erhitzen Schwefelwasserstoff und es entsteht $C_6H_2(CH_3)_3N{=}CS$ — *Mesitylsenföl*; glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 64°, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff — in sehr guter Ausbeute. Die kohlenstoffärmeren *Amine* bilden in dieser Weise alle ebenfalls *Senföle*, aber nur sehr wenig. — Wendet man gleiche Moleküle Mesidin und Schwefelkohlenstoff ohne Zusatz von Alkali an und erhitzt in derselben Weise, so entsteht ein aus Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 196° krystallisirender Körper, *Dimesitylthioharnstoff* (*Sulfocarbmesidilid*) $CS{=}[-NHC_6H_2(CH_3)_3]_2$. Dieser entsteht auch durch Digeriren von Mesitylsenföl und Mesidin in alkoholischer Lösung. Beim Destilliren mit concentrirter Phosphorsäure im Wasserdampfstrome giebt er wieder das Senföl, welches mit Aminen leicht substituirte Harnstoffe

(1) Ber. 1882, 1011. — (2) Vgl. Fittig und Storer, JB. f. 1867, 703; Ladenburg, JB. f. 1874, 392; Biedermann und Ledoux, JB. f. 1875, 680. — (3) Ueber die Identität des Cumidins aus Anilin und Methylalkohol (JB. f. 1872, 628) mit dem Mesidin vgl. A. W. Hofmann, JB. f. 1875, 680. — (4) In der JB. f. 1880, 456 citirten Abhandlung.

bildet. Ein gechlortes Senföl konnte aus Mesitylsenföl mit Phosphorpentachlorid nicht dargestellt werden. — *Mesitylthioharnstoff* entsteht durch Erwärmen von Mesidin (1) mit alkoholischem Ammoniak. Schmelzpunkt 220°, Formel $CS=[-NH_2, -NHC_6H_2(CH_3)_3]$. — Erwärmt man Mesitylsenföl mit alkoholischer Anilinlösung, so entsteht *Mesitylphenylthioharnstoff* vom Schmelzpunkt 193°. — o-Toluidin statt des Anilins erzeugt *Mesityl-o-tolylthioharnstoff* vom Schmelzpunkt 167°. — Durch Erhitzen von Dimesitylthioharnstoff mit Bleioxyd und alkoholischem Ammoniak entstand *Dimesitylguanidin (Melmesidin)*, $CNH=[-NHC_6H_2(CH_3)_3]_2$ vom Schmelzpunkt 218°, eine einsäurige Base. Erfolgt die Entschwefelung in Gegenwart von Mesidin, so entsteht *Trimesitylguanidin*, $(CH_3)_3C_6H_2N=C=[-NHC_6H_2(CH_3)_3]_2$ vom Schmelzpunkt 225°. — Beim Erhitzen von Mesitylsenföl mit Alkohol auf 140° entsteht das in heifser Natronlauge und Barytlösung lösliche *Mesityläthylsulfurethan*, $C_6H_2(CH_3)_3N=C=[-SH, -OC_2H_5]$, vom Schmelzpunkt 88°, welches Quecksilber-, Kupfer-, Blei- und Silbersalze bildet. Nebenher entstand ein in gröfserer Menge beim Erhitzen auf 180 bis 190° statt 140° neben Schwefelwasserstoff gebildeter Körper, der in Barytwasser unlöslich war und als Dimesitylthioharnstoff erkannt wurde. — 20 g Mesidin in Aetherlösung mit 10 g *Chlorkohlensäureäther* tropfenweise bei guter Kühlung versetzt gaben neben salzs. Mesidin das in Aether lösliche *Mesitylurethan*, aus heifsem Wasser in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 61 bis 62° krystallisirend — $CO=[-NHC_6H_2(CH_3)_3, -OC_2H_5]$ —. Beim Erhitzen desselben, am besten beim Destilliren mit Phosphorsäureanhydrid liefert es flüssiges *Mesitylcyanat*, $N\equiv[=CO, -C_6H_2(CH_3)_3]$, vom Siedepunkt 218 bis 220°. Es liefert mit Alkohol wieder das Urethan, mit Ammoniak und seinen Derivaten Harnstoffe, so mit Mesidin unter Erstarren und starker Wärmeentwicklung den aus Alkohol in feinen Prismen vom Schmelzpunkt über 300° krystallisirenden *Dimesitylharnstoff* (Dimesitylcarbamid) $CO=[-NHC_6H_2(CH_3)_3]_2$. 5 g Mesidin mit der entsprechenden

(1) Soll wohl heifsen Mesitylsenföl *(B. I)*.

Menge Phtalsäureanhydrid erwärmt, liefern das aus Alkohol in langen phtalsäureanhydridähnlichen Nadeln vom Schmelzpunkt 171° krystallisirende *Phtalmesidil*, C_6H_4=[-CO-, -CO-]=$NC_6H_2(CH_3)_3$, welches beim Destilliren Phtalsäureanhydrid und Mesidin giebt. — Das Phtalmesidil liefert, in Eisessiglösung mit rauchender Salpetersäure versetzt, das aus Eisessig in gelblichen Prismen krystallisirende *Phtalmononitromesidil*, C_6H_4=[-CO-, -CO-]=$NC_6H(CH_3)_3NO_2$, vom Schmelzpunkt 210°, welches mit alkoholischem Kali gekocht das bei 74° schmelzende *Nitromesidin* (1) liefert. — Beim Nitriren von Phtalmesidil mit rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht das aus Eisessig in baumförmig verzweigten Nadeln vom Schmelzpunkt 242° krystallisirende *Phtaldinitromesidil*, C_6H_4=[-CO-, -CO-]=$NC_6(CH_3)_3(NO_2)_2$. — Beim Erhitzen von 1 Mol. Mesidin mit 1 Mol. *Bernsteinsäure* auf dem Sandbade entsteht das in Wasser lösliche, aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 137° ausfallende *Succinmesidil (Mesitylsuccinimid)*, $C_6H_2(CH_3)_3N$=[-CO-, -CO-]=C_2H_4. — Die Angaben von Biedermann und Ledoux (2) über die Bildung von *Mesitol*, $C_9H_{11}OH$, aus Mesidin durch salpetrige Säure und nachheriges Zersetzen mit Wasserdampf, sowie aus *mesitylensulfos. Kalium* durch Schmelzen mit Kaliumhydrat fand Eisenberg bestätigt.

A. W. Hofmann (3) fand in dem Reactionsproducte von *salzs. Xylidin* mit *Methylalkohol* bei hohem Druck und hoher Temperatur (4) neben dem mit Mesidin identischen Cumidin (5) das *Cumidin* aus *Pseudocumol* von Schaper (6) (Schmelzpunkt 62°). Dasselbe war aus dem Basengemische in Form seines schwer löslichen *salpeters. Salzes* isolirt worden, welches mit Alkali sofort eine feste Base lieferte. Der Siedepunkt dieses

(1) Vgl. Maule, JB. f. 1849, 402; Ladenburg, JB. f. 1874, 392; Biedermann und Ledoux, JB. f. 1875, 680; Hübner und v. Schack, JB. f. 1877, 485. — (2) JB. f. 1875, 433. — (3) Ber. 1882, 2895. — (4) Vgl. A. W. Hofmann, in der JB. f. 1880, 456 citirten Abhandlung. — (5) Vgl. A. W. Hofmann, JB. f. 1875, 680; Eisenberg, in der vorigen Abhandlung. — (6) JB. f. 1867, 699.

sogenannten *krystallisirten Cumidins* liegt bei 234 bis 235°. Die Methylirung desselben in der Amidogruppe erfolgt in gewohnter Weise schon bei 100°. Aufser Cumidinjodhydrat entsteht *Mono-* und *Dimethylcumidin*, ferner etwas *Jodid* der *Ammoniumbase.* Die Trennung geschah durch Behandlung mit Alkali und Darstellung der *Chlorhydrate.* Das salzs. Cumidin ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt aus, aus der Mutterlauge scheidet Alkali das Gemisch der secundären und tertiären Base als Oel aus, welches beim Abkühlen das Monomethylcumidin, $C_9H_{11}N$ CH_3H, als krystallinische Substanz ausscheidet. Dieses schmilzt bei 44° und siedet bei 237°. — Das Dimethylcumidin, $C_9H_{11}N$ $(CH_3)_2$, wurde rein dargestellt durch Destilliren der aus ihrem Jodide mit Silberoxyd erhaltenen Ammoniumbase. Siedepunkt 222°, also 15° niedriger als bei der Monoverbindung. — Das Jodid der Ammoniumbase, $C_9H_{11}N(CH_3)_2CH_3J$, stellt starke Prismen dar. Beim Erhitzen liefert es *Amidopentamethylbenzol (Pentamethylphenylamin)*, $C_6(CH_3)_5NH_2$ (1).

A. Studer (2) fügte den früheren Mittheilungen (3) Seiner Versuche über die Producte der Butylirung des *Anilins* noch einige Details hinzu. Das dort besprochene *Butylphenol* (4) giebt bei der Kalischmelze keine Oxybenzoësäure; das *Methylbutylphenol (Butylanisol)* thut diefs bei der Oxydation mit Chromsäure ebensowenig, sondern es liefert anscheinend Essigsäure und Propionsäure. Die Angaben Liebmann's (5) über das Verhalten des Butylphenols gegen Schwefelsäure bestätigt Studer. — Mit Isobutylbromür liefert Anilin ein *Dibutylanilin* vom Siedepunkte 245 bis 250°.

C. Giannetti (6) hat, wie Studer (vgl. die vorstehende Abhandlung), durch Reaction von Isobutylbromür (Siedepunkt

(1) Vgl. A. W. Hofmann, in der JB. f. 1880, 456 citirten Abhandlung; ferner JB. f. 1872, 631; f. 1875, 680. — (2) Ann. Chem. **211**, 234. — (3) JB. f. 1881, 459. — (4) Vgl. auch Mazzara, dieser JB., Phenole. — (5) JB. f. 1881, 568; vgl. dagegen Liebmann's neuere Angaben, wonach Er jetzt eine Sulfosäure hat darstellen können; dieser JB., Phenole. — (6) Gazz. chim. ital. **12**, 266.

90,5°) mit Anilin *Diïsobutylanilin* erhalten. Es entstand aufserdem auch *Monoïsobutylanilin*. Letzteres ist ein farbloses Oel vom Siedepunkte 242° (uncorrigirt) und dem spec. Gewicht 0,9262 bei 15°. Seine Dampfdichte ist 5,063, es bricht stark das Licht, ist leicht löslich in Aether, Benzol u. s. w., fast unlöslich in Wasser. Chloracetyl erzeugt eine krystallisirende Verbindung. Von *Salzen* wurden das Chlorhydrat, Bromhydrat, Jodhydrat dargestellt, die sämmtlich in Wasser, Alkohol und Chloroform löslich sind.

A. Calm (1) hat das Verhalten des *Anilins* gegen *Gährungsamylalkohol* in Gegenwart wasserentziehender Substanzen untersucht. Chlorcalcium oder Aetzkalk leiteten keine Reaction ein, wohl aber Chlorzink. 1 Mol. Amylalkohol, 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Chlorzink wurden acht Stunden auf 270° erhitzt, die Reactionsmasse mit Natronlauge behandelt, das ausgeschiedene Oel getrocknet und fractionirt destillirt. Aufser Anilin ging hauptsächlich ein nach wiederholter Rectification bei 255 bis 258° siedendes Oel über. Mit den höher destillirenden Antheilen rief Benzotrichlorid mit Chlorzink keine Grünfärbung hervor, es fehlte also *Diamylanilin*. Die Analyse des bei 255 bis 258° siedenden Theiles stimmte zur Formel $C_{11}H_{17}N$ eines amylirten Anilins. Mit verdünnter Schwefelsäure erstarrte derselbe zu einer kystallinischen Masse, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren mit Natronlauge ein bei 256 bis 258° siedendes Oel abschied. Dieses wurde durch die Carbylamin- und die Senfölreaction als ein primäres Amin erkannt; es war also *Amidoamylbenzol*, C_6H_4=[$-NH_2$, $-C_5H_{11}$]. Auch höher siedende Antheile des Rohöls schienen vorwiegend aus diesem Product zu bestehen. Das Amidoamylbenzol giebt mit Jodsäure eine weifse, beim Erhitzen violettblau werdende krystallinische, unlösliche Verbindung. Chromsäure bildet ein rothbraunes, krystallinisches Product. Chlorkalk giebt für sich keine, mit Essigsäure eine röthliche Färbung. Von Salzen wurden das *Sulfat* und das *Platinchloriddoppelsalz*, von sonstigen

(1) Ber. 1882, 1642.

Derivaten das *Benzoylamidoamylbenzol*, $C_6H_4=[-C_5H_{11}, -NH-C_7H_5O]$, vom Schmelzpunkt 146 bis 149° dargestellt und beschrieben. Das besprochene Amidoamylbenzol erwies sich bei einer Vergleichung als scheinbar identisch mit dem nach A. W. Hofmann (1) aus salzs. Monoamylanilin durch starkes Erhitzen hergestellten Amidoamylbenzol *(Phenylamin)*. Durch mehrstündiges Erhitzen von *Monoamylanilin* mit Chlorzink konnte das Amidoamylbenzol nicht erhalten werden, woraus folgt, dafs letzteres wohl aus Amylalkohol, Anilin und Chlorzink direct und nicht erst aus Amylanilin in zweiter Linie entsteht. Die sehr verdünnte saure Lösung des salzs. Amidoamylbenzols gab mit der berechneten Menge salpetrigs. Natriums keine unlösliche Diazoverbindung, beim Kochen der Lösung entwich ein Gas und ein Oel schied sich aus, welches mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Es löste sich vollständig in Natronlauge, Säure fällte es wieder aus. Sein Siedepunkt war 247 bis 251°; der des *Amylphenols*, von Liebmann (2) aus Phenol und Amylalkohol mit Chlorzink erhalten, ist 248 bis 250°.

L. Henninger (3) hat das *Phtalyläthylhydroxylamin (Aethylphtalylhydroxylamin)* (4) gemessen. Es ist rhombisch. a : b : c = 0,8943 : 1 : 0,6333. Beobachtete Formen : (110) ∞P, (100) ∞$\bar{P}$∞, (001) 0P, (221) 2P, (111) P, (011) $\breve{P}$∞. Der Habitus ist entweder kurzprismatisch oder (seltener) pyramidal. Vereinzelt wurden Zwillinge nach (110) beobachtet. Winkel : (110):(1$\bar{1}$0) = 83°36²/₃′, (111):(001) = 43°32′. Spaltbarkeit deutlich nach (110), undeutlich nach (001). Optische Axenebene ist (100) ∞$\bar{P}$∞; erste (negative) Mittellinie die Axe c; sehr starke Doppelbrechung. 2 E = 90°54′ (Roth), 91°17′ (Gelb), 91°39′ (Grün).

A. R. Leeds (5) erhielt durch Erwärmen von *Diphenylamin* in alkoholischer Lösung mit *Acroleïn* im Ueberschufs und wechselweises Auskochen des entstehenden rothen Niederschlages

(1) JB. f. 1874, 722. — (2) JB. f. 1881, 568; dieser JB., siehe Phenole. — (3) Zeitschr. Kryst. 7, 525 (Ausz.). — (4) JB. f. 1880, 507. — (5) Ber. 1882, 1158.

mit Alkohol und Wasser eine amorphe rothe Masse, die als *Diphenylaminacroleïn*, $(C_{12}H_{10}N)_2 . C_3H_4$, erkannt wurde. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Hinterlassen einer kohligen Masse. In Eisessiglösung bildet es (1 Mol.) mit Brom einen dunkelrothen Niederschlag, wohl das Additionsproduct $(C_{12}H_{10}N)_2 . C_3H_4Br_2$. Ein krystallisirendes Nitroderivat wurde nicht erhalten.

G. Tobias (1) bestätigte die Angabe von Willm und Girard (2) über die Entstehung der *Formylverbindung* des *Diphenylamins* vermittelst concentrirter *Ameisensäure*. Mit 14,6 procentiger Säure entstand die Verbindung bei 10 stündigem Erhitzen nicht. Diphenylamin löst sich leicht in concentrirter Ameisensäure, in verdünnter nicht, auch nicht in anderen verdünnten Säuren (3).

Ad. Claus (4) wendet sich gegen Vorwürfe Wallach's (5) bezüglich der Abhandlung von Claus (6) über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *Acetyl-* und *Benzoyldiphenylamin*.

Ad. Claus und H. Schaare (7) stellten fest, daſs dem von Ihnen (8) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *Benzoyldiphenylamin* erhaltenen vermeintlichen *Dichlorbenzenyldiphenylamin* nicht die durch diesen Namen ausgedrückte Formel zukommt, sondern daſs es *Benzoyldichlordiphenylamin*, $C_6H_5-CO-N=[-C_6H_4Cl, -C_6H_4Cl]$, ist, da der unter jenem Namen von Ihnen beschriebene Körper auch beim Behandeln einer Lösung von Benzoyldiphenylamin in Chloroform mit Chlorgas in gelinder Wärme entsteht. Der Schmelzpunkt ist nicht wie früher angegeben 149° (uncorrigirt), sondern 153 bis 154° (uncorrigirt). Das Product verträgt Kochen mit Wasser. Es giebt mit Alkalien gekocht, beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 160° oder mit alkoholischem Ammoniak auf 230° kein Chlor ab. Bei den letzteren Reactionen entsteht dagegen benzoës.

(1) Ber. 1882, 2866. — (2) JB. f. 1876, 1201. — (3) Ber. 1882, 2872. — (4) Ber. 1882, 464. — (5) JB. f. 1881, 474. — (6) Daselbst 1881, 473. — (7) Ber. 1882, 1285. — (8) Vgl. die Abhandlung von Claus, JB. f. 1881, 473.

Salz und *Dichlordiphenylamin*, $C_{12}H_9Cl_2N$. Dieses ist in Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei 80° (uncorrigirt). Ihre früheren (1) Angaben über das Entstehen von Additionsproducten von PCl_5 mit Benzoyldiphenylamin beim Einwirken der beiden Körper auf einander in Chloroformlösung bestätigen Sie. Diese Molekularverbindungen enthalten auf 1 Mol. des Amins bis zu 5 Mol. Phosphorpentachlorid.

Eug. Lellmann (2) hat das Verhalten des *Benzoyldiphenylamins* und *Benzoyl-p-ditolylamins* beim Bromiren und Nitriren untersucht. Benzoyldiphenylamin liefert je nach der Stärke der Nitrirung *Benzoyl-p-mononitrodiphenylamin* oder *Benzoyl-o-dinitrodiphenylamin* und *Benzoyl-p-dinitrodiphenylamin*. Bei Einführung von zwei Bromatomen in das Benzoyldiphenylamin wurde dagegen nur ein einheitliches Product erhalten, das *Benzoyldibromdiphenylamin*. Benzoyl-p-ditolylamin ergab beim Nitriren nur o-Nitroverbindungen. — Zur Darstellung des Benzoyl-p-mononitrodiphenylamins tropft man am besten zu einer Lösung von 10 g Benzoyldiphenylamin in 100 g Eisessig 50 g rauchende Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,53 unter Kühlen, läfst einige Zeit stehen, fällt mit Wasser aus und krystallisirt aus Alkohol um. Schmelzpunkt 129°. Bei der Reduction liefert diese Verbindung einen aus Alkohol in röthlichen Nadeln krystallisirenden Körper von der Formel $C_6H_5CO-NC_6H_5-C_6H_4NH_2$. Die Mononitroverbindung liefert mit alkoholischer Kaliumhydratlösung das *Nitrodiphenylamin* (aus *Nitrodiphenylnitrosamin*) von O. N. Witt (3) vom Schmelzpunkt 132°, welches Nietzki und Witt (4) später als *p-Nitrodiphenylamin* erkannten. — Durch Eintragen von Benzoyldiphenylamin in rauchende Salpetersäure (5) vom spec. Gewicht 1,52, Ausfällen mit Wasser, Waschen und Umkrystallisiren mit Benzol wurden die beiden oben erwähnten Benzoyldinitrophenylamine in annähernd gleichen Mengen erhalten; das p-Derivat

(1) Vgl. die Abhandlung von Claus, JB. f. 1881, 473. — (2) Ber. 1882, 825. — (3) JB. f. 1878, 458. — (4) JB. f. 1879, 444. — (5) Vgl. A. W. Hofmann, JB. f. 1864, 428.

vom Schmelzpunkt 224° ist in kaltem Benzol schwer, die o-Verbindung leicht löslich. Die Krystalle des p-Derivates gehören nach Barner's (1), von Lellmann angeführten Untersuchungen dem monoklinen System an. Axenverhältnifs : $\grave{a} : \bar{b} : \grave{c}$ = 1,45822 : 1 : 1,01295; β = 67°58′11″. Formen : ∞P(110), —P(111), 0P(001), selten $^1/_2$P($\bar{1}$12) und ∞P$\grave{\infty}$(010). Ebene der optischen Axen ∞P$\grave{\infty}$. Fundamentalmessungen : ∞P : ∞P = 107°0′46″ orthodiagonaler Hauptschnitt, —P : —P = 112°53′, ∞P : —P = 144°58′42″ anliegend. Winkelverhältnisse schwankend. Energische Doppelbrechung. — Durch Lösen der vorigen Verbindung in alkoholischer Kalilösung, was mit dunkelrother Farbe geschieht, und Ausfällen mit Wasser, sowie Umkrystallisiren aus Alkohol resultirt *p-Dinitrodiphenylamin*, $NH(C_6H_4NO_2)_2$, vom Schmelzpunkt 216°, offenbar identisch mit dem von Witt (a. a. O.) aus rohem Dinitrodiphenylnitrosamin dargestellten, dessen Schmelzpunkt zu 214° angegeben wurde. — Das Benzoyl-o-dinitrodiphenylamin konnte aus dem Gemische mit dem p-Derivat nicht rein erhalten werden. Um dasselbe darzustellen, wurde das noch zu beschreibende o-Dinitrodiphenylamin mit Benzoylchlorid in grofsem Ueberschusse auf 250° erhitzt. — In warmer alkoholischer Kalilösung löst sich das Benzoyl-o-dinitrodiphenylamin mit dunkelrother Farbe, Wasser fällt einen ziegelrothen Niederschlag, der nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus Eisessig rein ist. Es ist *o-Dinitrodiphenylamin*, ziegelrothe Nädelchen vom Schmelzpunkt 219 bis 220°, wohl identisch mit dem von Witt (a. a. O.) aus dem rohen Dinitrodiphenylnitrosamin erhaltenen Dinitrodiphenylamin vom Schmelzpunkt 211,5°. — *Benzoyldibromdiphenylamin*, $C_6H_5CON(C_6H_4Br)_2$, vom Schmelzpunkt 142°, entsteht durch Versetzen einer Eisessiglösung des Benzoyldiphenylamins mit der berechneten Menge mit Eisessig verdünnten Broms. Beim Behandeln mit alkoholischer Kalilösung geht dasselbe in *Dibromdiphenylamin*, $NH(C_6H_4Br)_2$, über, welches aus Alkohol

(1) Inauguraldissertation, der Universität Göttingen vorgelegt, Göttingen 1882, 22 ff.

in Prismen vom Schmelzpunkt 107° krystallisirt. — Durch Phtalylchlorid entstand aus Diphenylamin das bei 238° schmelzende *Phtalyldidiphenylamin*, $C_6H_4C_2O_2[N(C_6H_5)_2]_2$. — Tropft man in eine Lösung von 3 g Benzoyl-p-ditolylamin in 40 g Eisessig unter Kühlen 20 g Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,53, verdünnt mit dem gleichen Volum Eisessig, läfst noch einige Zeit stehen, fällt mit Wasser und krystallisirt einmal aus Alkohol, so erhält man *Benzoylmononitro-p-ditolylamin*, C_6H_5CO–N $(C_6H_4CH_3)$–$C_6H_3(CH_3, NO_2)$, sofort rein. Schmelzpunkt 167°. — Beim Behandeln mit alkoholischer Kaliumhydratlösung geht es in *Mononitro-p-ditolylamin* vom Schmelzpunkt 85° über, welches aus Alkohol in rothen Blättern, sehr ähnlich dem Azobenzol, krystallisirt. Die beiden zuletzt besprochenen Verbindungen sind o-Derivate. — Wird Benzoyl-p-ditolylamin in starke rauchende Salpetersäure eingetragen, diese später mit Wasser verdünnt, so resultirt ein Product, welches durch Umkrystallisiren nicht gereinigt werden konnte. Das mit alkoholischer Kalilösung daraus erhaltene und aus Alkohol krystallisirte *Dinitro-p-ditolylamin*, $C_{14}H_{13}N_3O_4$, schmilzt bei 191°.

G. L. Ciamician und P. Silber (1) berichten über *Carbazolderivate*. Beim Einleiten von Kohlensäure in geschmolzenes *Carbazolkalium* (2) erstarrt dieses allmählich, Wasser entzieht nunmehr das *Kaliumsalz* der *Carbazolcarbonsäure* oder *Carbazolsäure*, aus dessen concentrirter Lösung die freie Säure durch Säuren gefällt wird. Durch wiederholtes Behandeln mit einer zum völligen Lösen ungenügenden Alkoholmenge, Absaugen und Sublimiren bei 150 bis 160° wurde sie rein erhalten. Bei höherer Temperatur zersetzt sich die Säure, wobei wie beim Erhitzen mit Kalk Kohlensäure und Carbazol entstehen. Die sublimirte Säure stellt farblose Platten dar mit blauer Fluorescenz, stets spurenweise carbazolhaltig. Beim Aufnehmen in Lösung von kohlens. Kalium hinterbleibt das Carbazol, dem angesäuerten Filtrate entzieht Aether die Säure und hinterläfst sie beim Ver-

(1) Gazz. chim. ital. **12**, 272; Ber. 1882, 1759 (Ausz.). — (2) Vgl. Gräbe und Behaghel von Adlerskron, JB. f. 1880, 549.

dunsten als fast weifses Pulver, welches aus Alkohol krystallisirt farblose, perlmutterglänzende Blättchen liefert — $C_{12}H_7\equiv(COOH, NH)$ — vom Schmelzpunkt 271 bis 272°, fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol. Die Entstehung des Kaliumsalzes der Säure neben Carbazol aus Carbazolkalium und Kohlensäure drücken Sie durch die Gleichung aus: $2\,C_{12}H_8NK + CO_2 = C_{12}H_9N + C_{12}H_7(COOK, NK)$. Von Salzen der Carbazolsäure wurden das *Silber-* und *Baryumsalz* dargestellt und untersucht. Aus *carbazolsulfos. Kalium* konnte mit ameisens. Kalium, Cyankalium oder Ferrocyankalium keine Carbazolsäure erhalten werden. Eben so wenig gelang die Darstellung aus Bromcarbazol durch das Methylcarbazol. — Nach der Vorschrift von Gräbe und Glaser (1) dargestelltes *Acetylcarbazol* (1 Mol.) vom Schmelzpunkt 60° liefert beim Behandeln mit 1 Mol. Brom in Schwefelkohlenstofflösung in der Wärme das *Monobromacetylcarbazol*, aus Alkohol umkrystallisirt bei 128° schmelzende farblose Blätter darstellend — $C_{12}H_7BrN{-}C_2H_3O$. Kalilauge zersetzt es nicht, kochendes alkoholisches Kali erzeugt $C_{12}H_8BrN$ *(Monobromcarbazol)*, welches direct nicht gut darstellbar ist, aus Alkohol krystallisirt grofse rhombische Blätter darstellend vom Schmelzpunkt 199°. — Beim Eintragen von 25 g Acetylcarbazol in 300 g rauchende Salpetersäure erwärmte sich diese; unterstützte man zuletzt die Reaction durch Erwärmen, bis keine rothen Dämpfe mehr entwichen und liefs erkalten, so schieden sich 21 g krystallinischen gelben Pulvers aus; aus der Flüssigkeit fällte Wasser 20 g eines gelben Körpers. Von diesen Körpern wurden durch fractionirte Krystallisation aus Eisessig vier isomere *Tetranitrocarbazole* (2), $C_{12}H_5(NO_2)_4N$, isolirt, sämmtlich fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in heifsem Eisessig. Das *α-Derivat* schmilzt gereinigt bei circa 308° unter Zersetzung. Bei 105° getrocknetes β-Derivat schmilzt bei 320° noch nicht. γ-Tetranitrocarbazol schmilzt bei circa 285° unter Zersetzung. Diese drei Isomeren

(1) JB. f. 1872, 659. — (2) Vgl. JB. f. 1880, 551 über das durch directes Nitriren des Carbazols erhaltene Tetranitrocarbazol.

stellen den bei der Nitrirung auskrystallisirenden Theil des Reactionsproductes dar. Das δ-Tetranitrocarbazol ist in der Wasserfällung enthalten neben etwas γ-Derivat, es schmilzt nicht unzersetzt. Von dem Reactionsproducte stellt es die Hauptmenge dar. Die Derivate wurden nach der Schwerlöslichkeit in Eisessig aufgeführt. Das β- und γ-Derivat färben sich mit Alkalilauge roth, das α-Derivat zuerst gelb, nach langer Zeit roth, das δ-Derivat erst beim Kochen röthlich.

A. Fock (1) hat das *schwefels. Diphenylin* (2), $C_{12}H_{12}N_2 . H_2SO_4$, krystallographisch untersucht. Asymmetrisch, a : b : c = 0,7979 : 1 : 0,5781. α = 97°1'30'', β = 112°28', γ = 76°22'; A = 92°57', B = 111°19', C = 78°26'. Formen : $\infty \check{P} \infty$(010), ∞P,'(110), ∞',P(1$\bar{1}$0), 0P(001), '$\check{P}$,∞(0$\bar{1}$1), 1/2'P(1$\bar{1}$2), 1/2P($\bar{1}$12), die letzteren beiden Flächen selten und untergeordnet. (010):(110) 60°58', (010):($\bar{1}$10) 46°02', (010):(001) 87°03', (110) : (001) 68°59', (010):(0$\bar{1}$1) 63°30'. Spaltbarkeit vollkommen nach (110). Dichroïsmus nicht merklich.

Die Abhandlung von R. Meldola (3) über die Entstehung von basischen Di- und Triphenylmethanderivaten durch Reaction von Benzylchlorid, Benzalchlorid, Benzotrichlorid, Benzoylchlorid und Benzaldehyd auf *Diphenylamin* und andere *secundäre*, sowie auf *primäre* und *tertiäre aromatische Monamine* wurde bereits S. 423 f. dieses Jahresberichts besprochen.

A. Bernthsen (4) beobachtete in Gemeinschaft mit F. Bender, dafs wenn man die für die Darstellung des *Benzenylisodiphenylamidins* (5) dienenden Ingredienzen höher als 190° miteinander erhitzt und zwar auf 230 bis 250°, eine *Base* der Formel $C_{19}H_{13}N$, und zwar durch Ammoniakabspaltung aus der obigen gebildet, entsteht. Die neue Base krystallisirt aus Benzol entweder mit 1 Mol. C_6H_6 in centimeterlangen dicken, schwach gelblichen Prismen, oder in benzolfreien tafelförmigen, luftbeständigen Formen. In letzterem Zustande schmilzt sie bei

(1) Zeitschr. Kryst. 7, 38. — (2) Vgl. die JB. f. 1881, 471 citirte Abhandlung von Schultz, Schmidt und Strafser. — (3) Chem. Soc. J. 41, 187. — (4) Ber. 1882, 3011. — (5) JB. f. 1877, 486; f. 1878, 744.

182 bis 183°. Das *salzs. Salz*, $C_{19}H_{13}N.HCl$, bildet rothgelbe nadelförmige lange, in wässeriger Lösung stark fluorescirende Prismen, die durch Wasser Dissociation erleiden. Es wurde besonders constatirt, dafs diese Base auch direct durch Erhitzen von salzs. Benzenylisodiphenylamidin unter Austritt von Salmiak entsteht; desgleichen wurde sie aus *Benzoyldiphenylamin* (1), $C_6H_5-CO-N(C_6H_5)_2$ derart gewonnen, dafs man dieses mit dem gleichen Gewicht Chlorzink zunächst einige Stunden auf 210 bis 230°, sodann 10 Stunden hindurch auf 260 bis 280° erhitzt und endlich das Rohproduct aus Benzol umkrystallisirt. Da Bernthsen für die *Constitution* dieser Base folgende Formel anzunehmen geneigt ist $[=(C_6H_4)_2=C(C_6H_5)-]\equiv N$ und sie daher als *Nitrilotriphenylmethan* auffafst, so versuchte Er, eine entsprechende Leukobase aus Benzaldehyd, salzs. *Diphenylamin* und Chlorzink bei 110 bis 120° zu erhalten. Dadurch resultirte indefs eine nicht basische, grün gefärbte, in Benzol leicht, in Alkohol wenig lösliche Verbindung, wahrscheinlich der Formel $C_{31}H_{26}N_2[C_6H_5CHO + 2(C_6H_5)_2NH - H_2O = C_{31}H_{26}N_2]$.

O. Döbner (2) hat jetzt (3) auch die Einwirkung von *Benzotrichlorid* auf *primäre und secundäre aromatische Amine* studirt. Beim *Anilin* verläuft die Reaction stets so, dafs 2 Mol. Anilin mit 1 Mol. Benzotrichlorid in Wechselwirkung treten. Beim Erwärmen von 1 Mol. Benzotrichlorid mit 2 Mol. Anilin tritt (vgl. Limpricht (4)) das erstere in Reaction mit dem Ammoniakreste des Anilins unter Bildung von salzs. *Benzenyldiphenylamidin* (5), $C_6H_5C\equiv[=NC_6H_5, -NHC_6H_5]$. Auch bei Anwendung des Anilinchlorzinkdoppelsalzes entsteht diese Base, ferner beim Erwärmen einer Eisessiglösung des Anilins mit $ZnCl_2$ und Benzotrichlorid. Die Base krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 144°. Das *Platindoppelsalz*, $2(C_{19}H_{16}N_2.HCl).PtCl_4$, stellt aus Wasser krystallisirt gelbe Nadeln dar. Das *Pikrat*, $C_{19}H_{16}N_2.C_6H_3N_3O_7$, wird in gelben

(1) JB. f. 1864, 428. — (2) Ber. 1882, 232; Monit. scientif. [3] **12**, 436 (Ausz.). — (3) Vgl. JB. f. 1878, 452; f. 1879, 509; f. 1880, 615. — (4) JB. f. 1865, 540. — (5) Vgl. Wallach, JB. f. 1876, 791.

Nadeln erhalten. Mit concentrirter Salzsäure auf 150° erhitzt, zerfällt die Base in Benzoësäure und Anilin. — Erhitzt man 40 Thle. salzs. Anilin, 45 Thle. *Nitrobenzol*, 40 Thle. Benzotrichlorid und 5 Thle. Eisenfeile 34 Stunden am aufsteigenden Kühler auf 180°, so erfolgt Substitution im Kern des Anilins und es entsteht ein *blauvioletter Farbstoff*, der in heifsem saurem Wasser löslich ist und daraus in der Kälte auskrystallisirt; es ist das *Chlorhydrat des Diamidotriphenylcarbinols*, $C_{19}H_{18}N_2 . HCl$, kleine dunkelblaue Krystalle. Beim Erhitzen mit Wasser zerfällt es theilweise in die freie Base und Salzsäure. Erstere scheidet sich in geschmolzenem Zustande aus und löst sich auf Zusatz von Salzsäure wieder. Alkohol und Eisessig lösen das Salz. Die Salze der Base färben Wolle und Seide violett. Die freie Base, das *Diamidotriphenylcarbinol* — $C_{19}H_{18}N_2O$ — fällt aus den Salzlösungen durch Alkalien in der Kälte als bläulicher flockiger Niederschlag, in der Wärme fein krystallinisch. Aether löst die frisch gefällte Base. In heifsem Wasser ist dieselbe unlöslich, löslich in Alkohol, Methylalkohol und Benzol. Sie schmilzt unter 100°, verliert bei 130° kein Wasser und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Die violetten Lösungen der Salze werden durch überschüssige Mineralsäuren entfärbt. Gegen heifses Wasser verhalten sich die Salze wie das Chlorhydrat. Das Diamidotriphenylcarbinol ist demnach eine schwache Base. — Kochen mit Zinkstaub und verdünnter Salzsäure verwandelt das Diamidotriphenylcarbinol in *Diamidotriphenylmethan*, $C_6H_5CH=[-C_6H_4NH_2, -C_6H_4NH_2]$, unter Entfärbung der violetten Lösung. Das so erhaltene Diamidotriphenylmethan ist in Aether, Benzol und Alkohol löslich. Es ist identisch mit dem von Böttinger (1) aus Benzalchlorid und Anilin in Gegenwart von Zinkstaub und von O. Fischer (2) aus salzs. Anilin, Benzaldehyd und Chlorzink erhaltenen. — Wird die Lösung des Diamidotriphenylcarbinols in Methylalkohol mit überschüssigem Jodmethyl einige Stunden auf 120° erhitzt, so geht jenes in das *Jodmethylat* (3) *des Ma-*

(1) JB. f. 1878, 482; f. 1879, 414. — (2) JB. f. 1879, 420; f. 1880, 560; f. 1881, 448 ff. — (3) Vgl. Döbner, JB. f. 1880, 619.

lachitgrüns — $C_{23}H_{26}N_2O . 2 CH_3J$ — über. Wendet man statt Jodmethyl andere Jodalkyle, wie Jodäthyl, Jodamyl u. s. w. an, so entstehen entsprechende Derivate der *grünen Farbstoffe*, welche aus *Diäthylanilin*, *Diamylanilin* u. s. w. mit Benzotrichlorid und Chlorzink entstehen. — Beim Erhitzen des Diamidotriphenylcarbinols mit salzs. Anilin auf 180 bis 200° entsteht ein blaugrüner Farbstoff, $C_6H_5C \equiv [-C_6H_4NHC_6H_5, -C_6H_4NHC_6H_5, -OH]$, *Diphenyldiamidotriphenylcarbinol*. Dasselbe Product scheint aus Benzotrichlorid, Diphenylamin und Chlormetallen zu entstehen (vgl. auch oben Meldola). — Auch *Monomethylanilin* liefert mit Benzotrichlorid blaugrüne Farbstoffe. — Erwärmt man *Benzoanilin* (1) mit Phosphorchlorid kurze Zeit, destillirt von der klaren zähen Flüssigkeit das gebildete Phosphoroxychlorid ab und versetzt nun mit Anilin und concentrirter Schwefelsäure, so bildet sich bei gelindem Erwärmen eine in heifsem Wasser mit rothvioletter Farbe lösliche Schmelze, die Diamidotriphenylcarbinol enthält.

A. Pabst (2) theilt eine angeblich schon 1855 von Girard und de Laire angewandte Trennungsmethode des *Orthopararosanilins* (3) ($C_{20}H_{19}N_3$) vom *Pararosanilin* ($C_{19}H_{17}N_3$) in dem nach dem *Arsensäureverfahren* dargestellten *Handelsfuchsin* mit. Eine Trennungsmethode ist deswegen von Wichtigkeit, weil das Pararosanilin beim *Anilinblauprocefs* nur grau- und violettstichiges Product liefert. Man verfährt folgendermafsen: 10 Thle. trockene Fuchsinbase werden mit 2 Thln. Eisessig auf 70° erwärmt, 24 Thle. kalkfreien Wassers hinzugefügt und einige Minuten gekocht. Beim Erkalten krystallisirt das essigs. Orthopararosanilin; das Pararosanilinsalz wird durch Abdampfen

(1) Vgl. Döbner, JB. f. 1880, 724; Döbner und Weifs, JB. f. 1881, 461. — (2) Monit. scientif. [3] **12**, 399. — (3) So nennt Pabst das durch Oxydation eines Gemisches von Anilin mit o- und p-Toluidin entstehende Product, welches E. und O. Fischer, JB. f. 1880, 565, schlechthin Rosanilin nennen, da es die Hauptmenge der Base des technischen Fuchsins ausmacht. — Rosenstiehl's (JB. f. 1876, 701; f. 1879, 450) Rosanilin α, β. Pararosanilin nennt Pabst wie E. und O. Fischer das aus Anilin und p-Toluidin entstehende Rosanilin — Rosenstiehl's α-Rosanilin.

der Mutterlauge erhalten. Auf die Fähigkeit des Pararosanilins, das Orthopararosanilin aus seinen Salzlösungen auszufällen, hat Monnet laut Mittheilung an Pabst eine Methode zur Reinigung des *Orthopararosanilins* basirt, welche in Monnet's Anilinfarbenfabrik in „la Plaine" bei Genf seit vielen Jahren in Anwendung sein soll. Monnet kocht zwei bis drei Stunden lang das beide Rosaniline in wechselnden Mengen enthaltende Handelsfuchsin mit nassem Rosanilin, welches durch Zersetzung eines anderen Theiles desselben Fuchsins mit Alkali bereitet wird. Das Pararosanilin verdrängt das Orthopararosanilin unter Bildung eines löslichen Salzes. Das ausgefällte, mit reinem Wasser ausgekochte und mit heifsem Ammoniakwasser gewaschene Orthopararosanilin kann zur Rosanilinblaufabrikation gebraucht werden. Ch. Girard theilte Pabst zwei weitere zu dem gleichen Zwecke dienende Methoden mit. Entweder löst man das Handelsfuchsin in kochendem Wasser, kocht mit Kalk- oder Barytwasser (in der Technik unter Druck und mit Baryt) mehrere Stunden, filtrirt, läfst krystallisiren, löst das Rosanilin in dem $2^1/_2$ fachen Gewichte heifsen Alkohols und filtrirt, wonach das Orthopararosanilin auskrystallisirt, während das Pararosanilin gelöst bleibt, oder aber man löst ein Rosanilinsalz in möglichst wenig sauren Wassers und giefst die Lösung in etwa das gleiche Volum concentrirten Ammoniaks : das Orthopararosanilin krystallisirt aus, das andere bleibt in der Mutterlauge und kann durch Kalkwasser oder Natronlauge fast rein gefällt werden. Pabst (1) erhebt Bedenken gegen die Constitutionsformeln und gegen die Classification der künstlich erzeugten Farbstoffe in fünf Gruppen, welche vielen durch eine lange industrielle Praxis festgestellten Thatsachen nicht Rechnung trügen, wie Er am Rosanilin darzulegen sucht. Er hält die Existenz mehrerer, auch einiger ungefärbter, *Rosaniline* für möglich.

O. Fischer (2) versuchte bei der Condensation von *Alde-*

(1) Vgl. JB. f. 1881, 476. — (2) Ber. 1882, 676; Monit. scientif. [3] **12**, 651 (Ausz.).

hyden mit Salzen *primärer aromatischer Basen* die schon früher von Ihm (1) beobachtete Entstehung der intermediären Verbindungen von 3 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. der angewandten Anilinbasen, welche durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. der neuen Aminbase zerfallen, dadurch zu umgehen, dafs Er jetzt statt der salzs. die schwefels. oder phosphors. Salze der Anilinbasen anwendet. Der Procefs verläuft derart sehr glatt und giebt sehr gute Ausbeuten. Zur Darstellung des *Diamidotriphenylmethans* werden 10 Thle. (1 Mol.) Benzaldehyd, 28 Thle. schwefels. Anilins (1 Mol.) und etwa 20 Thle. Chlorzink mit etwas Wasser oder verdünnter Schwefelsäure mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Aldehydgeruch fast verschwunden ist. Sodann kocht man mit verdünnter Schwefelsäure bis kein Aldehyd mehr entweicht, verdünnt nach dem Erkalten stark mit Wasser, filtrirt und fällt mit überschüssigem Alkali oder Ammoniak das Filtrat aus. Die Base wird in der früher angegebenen Weise gereinigt. Ausbeute leicht 80 Proc. der Theorie. — Derselbe hat ferner die von Ihm und Greiff (2) aufgefundene Methode zur Darstellung des *Paraleukanilins* mit *p-Nitrobenzaldehyd* und salzs. Anilin modificirt. 15 Thle. p-Nitrobenzaldehyd werden mit 28 Thln. *schwefels. Anilins* und etwa 20 Thln. Chlorzink auf dem Wasserbade so lange digerirt, bis der Aldehydgeruch fast verschwunden ist. Im Uebrigen verfährt man wie bei der Darstellung des Diamidotriphenylmethans. Das so erhaltene *p-Mononitrodiamidotriphenylmethan* ist leicht löslich in Benzol, Toluol, Aceton, Chloroform, schwerer in Alkohol und Aether, sehr schwer in Ligroïn, fast nicht in Wasser. Es schmilzt unter Wasser. Mit Benzol und Toluol bildet es krystallisirende Additionsproducte. Das mit Toluol erhaltene ist $C_{19}H_{17}N_3O_2 . C_7H_8$. Mit Eisenchlorür auf 170° erhitzt bildet die Base *Pararosanilin*. Die Salze krystallisiren meist sehr schön. Wird das *p-Mononitrodiamidotriphenylmethan* mit Zink

(1) Vgl. JB. f. 1879, 420; f. 1880, 560; f. 1881, 448 ff. — (2) JB. f. 1880, 562.

und Salzsäure reducirt, so tritt vorübergehend eine gelbrothe Farbenerscheinung auf. Wenn Alkali rein weifse Flocken fällt, so unterbricht man die Reduction. Das so erhaltene Paraleukanilin hat alle Eigenschaften des von E. u. O. Fischer (1) aus Pararosanilin gewonnenen Products (vgl. auch O. Fischer und Greiff (2)). Es krystallisirt aus heifsem Wasser, absolutem Alkohol und Benzol in farblosen Blättern, die an der Luft rosa werden. Schmelzpunkt circa 148°, bei höherem Erhitzen tritt Zersetzung unter Ausstofsung rothen Rauches ein. — Das *Chlorhydrat*, $(C_{19}H_{19}N_3 . 3 HCl) . H_2O$, ist in Wasser leicht, in starker Salzsäure, Alkohol und Aether schwer löslich. Beim Erhitzen auf 120 bis 125° liefert es allmählich *Parafuchsin*. — *p-Nitrobenzaldehyd* liefert, mit *o-Toluidin* nach der beim Diamidotriphenylmethan angewandten Methode condensirt, einen ähnlichen Körper wie mit Anilin. Er schmilzt aber schwerer unter Wasser und krystallisirt viel schwerer. Das Reductionsproduct dieser *Nitroleukobase* durch Zink und Salzsäure nennt Fischer *Diortholeukanilin*, weil darin zwei o-Toluidinreste enthalten sind. Das *salzs. Salz* ist in starker Salzsäure schwer, doch leichter löslich als das des Paraleukanilins. Beide Salze lassen sich durch ihre Art zu krystallisiren von einander unterscheiden. Die freie Base ist in Wasser sehr schwer löslich. Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle färben sich an der Luft rosa. Das aus Diortholeukanilin durch Oxydation erhaltene Fuchsin ist blaustichiger als Parafuchsin, welches von den drei bekannten *Fuchsinen* das gelbstichigste ist. Durch den Eintritt von Methylgruppen in die Benzolkerne des Pararosanilins nimmt die blaue Nuance bei weitem nicht in dem Mafse zu als bei Eintritt in die Amidogruppe. Das o-Toluidin condensirt sich leichter mit p-Nitrobenzaldehyd als Anilin. Hierin vermuthet O. Fischer den Grund dafür, dafs beim technischen *Fuchsinprocefs* (Anilin, o- und p-Toluidin) (3) vorwiegend Rosanilin und nur wenig Pararosanilin entsteht. Das letztere folgt daraus,

(1) JB. f. 1878, 479. — (2) JB. f. 1880, 562. — (3) Vgl. E. und O. Fischer, JB. f. 1878, 477 ff.; f. 1880, 565.

dafs E. und O. Fischer (1) aus technischem *Fuchsin* kein Triphenylmethan, sondern nur Tolyldiphenylmethan erhielten. — *p-Nitrobenzaldehyd* und *o-Anisidin* geben bei der Condensation nach der beim Diamidotriphenylmethan eingehaltenen Methode eine in Wasser unlösliche, unter kochendem Wasser schmelzende *Nitroleukobase* : $C_6H_4(NO_2)-CH=[NH_2-C_6H_3-OCH_3]_2$. Sie löst sich in *Benzol*, womit sie eine bei 107 bis 108° schmelzende Verbindung : $C_{21}H_{21}N_3O_4 . C_6H_6$ bildet. Das salzs. Salz der Base ist in starker Salzsäure sehr schwer, in Wasser leicht löslich. Diese Nitroleukobase giebt bei der Oxydation einen gelbgrünen *Farbstoff*, der mit Zink und Essigsäure in alkoholischer Lösung vorsichtig reducirt, in ein prachtvolles *Rothviolett* übergeht, unter Bildung eines *Rosanisidinsalzes*, welches bei weiterer Reduction in Leukanisidinsalz übergeht. Das *Leukanisidin* wird am besten durch Reduction der Nitroleukobase mit Zink und Salzsäure dargestellt. In Wasser ist es fast unlöslich, in absolutem Alkohol sehr leicht löslich. Es schmilzt bei 182 bis 183° und färbt sich an der Luft roth. Es ist, wenn bei 100° getrocknet, $C_{21}H_{23}N_3O_2$. Sein *Chlorhydrat* ist in Wasser sehr leicht löslich und, unterschiedlich von denen der drei bekannten Leukaniline, auch in concentrirter Salzsäure leicht löslich. Beim Erhitzen auf 130° liefert es *salzs. Rosanisidin*, das in Wasser und in Alkohol mit rothvioletter Farbe und bläulicher Fluorescenz löslich ist. Concentrirte Salzsäure wirkt auf dasselbe wie auf Fuchsin ein.

E. Nölting (2) hat *Derivate des Rosanilins* durch fünf- bis sechsstündiges Erhitzen von 1 Mol. *aromatischer Monochlordi-* und *-trinitroverbindungen* bei 180 bis 200° mit 1 Mol. *Rosanilin* und Eisessig dargestellt, und zwar ausgehend vom *Monochlordinitrobenzol*, $C_6H_3Cl(NO_2)_2$ (1, 2, 4), vom *Pikrylchlorid*, $C_6H_2Cl(NO_2)_3$, und von dem Gemisch der durch Nitriren des Monochlornaphtalins mit Salpeterschwefelsäure entstehenden *Monochlornitronaphtaline*. Es resultiren *Farbstoffe*, deren Nuance

(1) JB. f. 1878, 481. — (2) Monit. scientif. [3] **12**, 469; Bull. soc. chim. [2] **37**, 390.

vom Pflaumenfarben bis zum Kastanienbraun variirt. Wendet man z. B. das Monochlordinitrobenzol (1, 2, 4) an, so resultirt das in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Chlorhydrat eines *substituirten Rosanilins,* dessen Sulfat ebenfalls in Wasser unlöslich ist, während das essigs. Salz in Wasser löslich ist. Man reinigt das Rohproduct mit kochendem saurem Wasser und mit Benzol. Die Lösung der aus alkoholischer Solution mit Natron gefällten Base in verdünnter Essigsäure kann direct zum Färben benutzt werden. Die Farbe ist sehr licht- und säurebeständig, die Nuance violettstichiges Granat, das sich dem Kastanienbraun nähert. Die festen Salze der Base sind grün und zeigen metallischen Reflex. Nölting vermuthet, dafs dieser Farbstoff *Dinitrophenylrosanilin,* $C_{20}H_{18}[C_6H_3(NO_2)_2]N_3 . H_2O$, sei. Die Einführung von zwei oder drei Dinitrophenylgruppen gelang nicht, immer entstand nur das Monoderivat. Gewöhnliche Schwefelsäure verkohlt das Dinitrophenylrosanilin, ohne eine Sulfosäure zu bilden. Pyroschwefelsäure wirkt glatter, am besten wirkt Monochlorsulfonsäure, $ClSO_3H$. Es entsteht eine wasserlösliche *Sulfosäure,* die wasserlösliche Salze giebt. Diese färben fast wie die ursprüngliche Base.

O. Fischer (1) hat in derselben Weise wie früher (2) den p-Nitrobenzaldehyd jetzt den *o-Nitrobenzaldehyd* mit *Dimethylanilin* condensirt. Die aus Alkohol umkrystallisirte *Nitroleukobase — o-Mononitrotetramethyldiamidotriphenylmethan —* stellt goldgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 155° dar, sehr schwer in kaltem Alkohol, leicht in Benzol, spurenweise in Wasser und niedrig siedendem Ligroïn löslich. Durch Oxydation wird daraus das stark blaustichige *Orthonitrobittermandelölgrün* erhalten. Bei der Reduction der *Nitroleukobase* mit Zink und Salzsäure tritt vorübergehend eine gelbrothe Färbung auf, später erfolgt Entfärbung. Das so entstehende, aus einem Gemisch von Benzol mit Ligroïn umkrystallisirte dritte, seither unbekannte *Tetrame-*

(1) In der S. 555 dieses Jahresberichts citirten Abhandlung über Condensationsproducte aromatischer Basen, S. 682 des dort angegebenen Bandes. — (2) JB. f. 1881, 453.

thyltriamidotriphenylmethan (Tetramethyl-p-leukanilin), $C_{23}H_{27}N_3$, vom Schmelzpunkt 126°, liefert bei der Oxydation unterschiedlich von den aus p- (1) und m-Nitrobenzaldehyd (2) erhaltenen, welche einen rothvioletten beziehungsweise grünen Farbstoff geben, einen röthlichbraunen Farbstoff.

A. Rosenstiehl und M. Gerber (3) haben unter Zugrundelegung der von E. und O. Fischer (4) gemachten Untersuchungen über die Constitution des Rosanilins und Pararosanilins die von A. Rosenstiehl (5) früher angestellten Versuche über die *Isomeren und Homologen des Rosanilins* wieder aufgenommen. Durch Oxydation eines Gemisches von 1 Mol. *α-m-Xylidin* und 2 Mol. *Anilin* mit Arsensäure wollen Sie ein *Rosanilin* mit 20 Atomen Kohlenstoff erhalten haben, das mit dem aus einem Gemisch von Anilin mit o- und p-Toluidin erhaltenen, welches E. und O. Fischer (6) Rosanilin schlechthin nennen, identisch sein soll, wie schon A. W. Hofmann (7) vermuthet hatte. Der daraus dargestellte *Kohlenwasserstoff* zeigte mit dem von E. und O. Fischer (8) aus dem Handelsfuchsin erhaltenen *Triphenylmethan* (9) gleichen Schmelzpunkt und Siedepunkt. Das von Coupier (10) entdeckte *Toluolroth* entsteht durch Oxydation einer Mischung von 2 Mol. *o-* und 1 Mol. *p-Toluidin*. Das als Hauptproduct entstehende *Rosanilin*, ebenso wie der demselben zu Grunde liegende *Kohlenwasserstoff*, ist sehr schwer rein zu erhalten. Der letztere bleibt Monate lang im Zustande der Ueberschmelzung,

(1) Vgl. O. Fischer, JB. f. 1881, 454. — (2) Vgl. O. Fischer und J. Ziegler, JB. f. 1880, 564. — (3) Compt. rend. 94, 1319; Chem. Centr. 1882, 490 (Ausz.). — (4) Vgl. JB. f. 1878, 477 ff.; f. 1880, 565. — (5) Vgl. JB. f. 1866, 902; f. 1868, 745; f. 1869, 693; f. 1876, 701; f. 1879, 450; f. 1880, 566; vgl. auch Hofmann und Martius, JB. f. 1869, 688; A. W. Hofmann, JB. f. 1869, 688; f. 1872, 631; f. 1875, 680; Monnet, Reverdin und Nölting, JB. f. 1879, 1159. — (6) JB. f. 1880, 565. — (7) JB. f. 1875, 680. — (8) JB. f. 1878, 481. — (9) Soll wohl heifsen Tolyldiphenylmethan *(B. !)*. — (10) JB. f. 1866, 901 f.; dort steht Toluidinroth, statt wie im Original Toluolroth; vgl. auch Rosenstiehl, JB. f. 1866, 902; f. 1879, 450; A. W. Hofmann, JB. f. 1869, 688.

er schmilzt bei 36 bis 40° und destillirt zwischen 360 und 363°. Leichter ist das zugehörige *Leukanilin* zu reinigen, welches aus ätherischer Lösung leicht krystallisirt und bei 137° schmilzt. Es ist identisch mit einem aus p-Nitrobenzaldehyd und 2 Mol. salzs. o-Toluidin in Gegenwart von Chlorzink und Reduction des so entstehenden Condensationsproductes mit Zinn und Salzsäure erhaltenen Körper (1). Das Toluolroth enthält nach den Analysen von Rosenstiehl und Gerber 21 Atome Kohlenstoff und ist das dritte Homologe zum Pararosanilin und Rosanilin. Für isomer mit diesem halten Sie ein durch Oxydation eines Gemisches von *Mesidin* und Anilin mit Arsensäure von Ihnen erhaltenes *Rosanilin* (2). Ein viertes *Homologes* entsteht durch Oxydation eines Mol. *α-m-Xylidin* mit 2 Mol. o-Toluidin. Der entsprechende Kohlenwasserstoff, das *Tritolylmethan*, $C_{22}H_{22}$, krystallisirt sehr gut aus seiner methylalkoholischen Lösung, schmilzt bei 73° und siedet bei 377°. Ein sechstes *Rosanilin* wurde durch Oxydation von *α-m-Xylidin* und 2 Mol. *γ-m-Xylidin* gewonnen. Das 1866 von Coupier (3) durch Oxydation von *Xylidin* aus *Steinkohlentheer-Xylol* erhaltene *Xylolroth* kann mit der vorigen Verbindung nicht identisch sein, da das γ-m-Xylidin im technischen Xylidin nicht enthalten ist. Die Eigenschaften zweier benachbarter homologer *Rosaniline* differiren sehr wenig unter einander. Im Allgemeinen nimmt mit der Complication des Moleküls die Löslichkeit des Chlorhydrats in Wasser und seine violette Nuance, sowie die Löslichkeit der Base in Aether zu. Gleichzeitig steigt der Siedepunkt des

(1) Es ist nicht klar aus der Abhandlung ersichtlich, ob die Autoren O. Fischer's Diortholeukanilin meinen, oder ob Sie selbst ein Product dargestellt haben unter Anwendung von 2 Mol. salzs. o-Toluidin und 1 Mol. p-Nitrobenzaldehyd, während O. Fischer (dieser JB. S. 557) gleiche Moleküle p-Nitrobenzaldehyd und o-Toluidinsulfat anwandte, also die gleiche Toluidinmenge wie Rosenstiehl und Gerber. Ihre Abhandlung datirt vom 8. Mai, die von O. Fischer vom 16. März 1882. — (2) Vgl. auch A. W. Hofmann, JB. f. 1875, 680. — (3) JB. f. 1866, 901 f.; vgl. auch Rosenstiehl, JB. f. 1866, 902; f. 1879, 450; A. W. Hofmann, JB. f. 1869, 688.

Grundkohlenwasserstoffs, die Substitutionen verlaufen schwieriger; so auch die Phenylirung mit Anilin, bei der zuletzt nur mehr Violettblau statt Blau erhalten wird. — In einer weiteren Abhandlung theilen Dieselben (1) die *aromatischen primären Monoamine*, auf Grund ihres Verhaltens in reinem Zustande und in Gemischen mit anderen primären Monoaminen bei der *Arsensäureschmelze*, in drei Klassen ein. Sie haben die Versuche von Rosenstiehl (2) über die Bildung eines fuchsinähnlichen Körpers aus *o-Toluidin*, für sich und in Gegenwart von Anilin, bei der Arsensäureschmelze wiederholt. Ganz sorgfältig gereinigtes o-Toluidin, selbst solches, welches schon mehrmals mit Arsensäure behandelt worden war, gab bestimmbare Mengen *Fuchsin* (3). Ob diefs einer minimalen Verunreinigung oder einer intramolekularen Umlagerung des o-Toluidins zuzuschreiben ist, lassen Sie unentschieden.

F. R. Japp und H. H. Robinson (4) verwandeln die von E. Fischer und H. Troschke (5) für das *Lophin* ($C_{21}H_{16}N_2$) weniger 1 Atom Wasserstoff aufgestellte Structurformel $C_6H_5C=[-N-C-C_6H_5, -N-C-C_6H_5]$, in welcher entweder vier freie Affinitäten oder zwei doppelte Bindungen enthalten sein sollen, in die Formel $C_6H_5C\equiv[-NH-C-C_6H_5, =N-C-C_6H_5]$, welche auch das in jener fehlende Wasserstoffatom enthält und dem von Japp und Streatfeild (6) für zwei aus Salicylaldehyd resp. p-Oxybenzaldehyd, Ammoniak und Phenanthrenchinon erhaltene Körper — Anhydrosalicyldiamidophenanthren und Anhydro-p-oxybenzoyldiamidophenanthren — gegebenen Ausdruck $C_6H_4(OH)C\equiv[-NH-C-C_6H_4-C_6H_4-C-N=]$ sehr nahe kommt. Die Richtigkeit Ihrer Formel folgt daraus, dafs es Japp und

(1) Compt. rend. 95, 238. — (2) JB. f. 1869, 698; f. 1876, 701; f. 1879, 450; f. 1880, 565 f. — (3) Vgl. dagegen E. und O. Fischer, JB. f. 1878, 477 ff.; f. 1880, 565. — (4) Ber. 1882, 1268; ausführlicher Chem. Soc. J. 41, 323. — (5) JB. f. 1880, 714. — (6) Dieser JB. : Chinone.

Robinson gelang, durch Einwirkung von *p-Oxybenzaldehyd* auf *Benzil* in Gegenwart von Ammoniak p-Oxylophin, nach der Gleichung $C_6H_5-CO-CO-C_6H_5 + C_6H_4(OH)CHO + 2NH_3 = C_6H_4(OH)C\equiv[-NH-C-C_6H_5, =N-C-C_6H_5] + 3H_2O$, zu erhalten.
34 g Benzil wurden mit etwas mehr als 20 g p-Oxybenzaldehyd und viel wässerigem Ammoniak eine Stunde unter Druck auf 100° erhitzt. Die Masse wurde mit Wasser ausgekocht, sodann in Alkohol gelöst und unter Zusatz von Wasser auskrystallisiren lassen. Die reine Substanz schmolz bei 254 bis 255°, nach dem Wiedererstarren erst bei 258 bis 259°. Zusammensetzung $C_{21}H_{16}N_2O$, wenn bei 140° getrocknet. Bei 80° hält die Substanz noch hartnäckig Alkohol zurück. Sie ist fast nicht in Benzol, Aether und Chloroform, leicht löslich in Aceton und in heifser verdünnter Natronlauge; aus letzterer Lösung fällt sie durch Kohlensäure wieder aus. Das *Monoacetylderivat*, $C_{21}H_{15}(C_2H_3O)N_2O$, schmilzt bei 229°. — Die Verbindung $C_{21}H_{16}N_2O$ vom Schmelzpunkt 254 bis 255° resp. 258 bis 259° gab beim Destilliren mit Zinkstaub unterhalb der Rothgluth im Wasserstoffstrome einen in Aether unlöslichen, aus Alkohol krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 267 bis 270°, nach Eigenschaften und Zusammensetzung vom Lophin nicht unterscheidbar. Der sauerstoffhaltige Körper $C_{21}H_{16}N_2O$ war also *p-Oxylophin*. Lophin ist als *Anhydrobenzoyldiamidostilben* auffafsbar. — Für das *Amarin*, $C_{21}H_{18}N_2$, stellen Dieselben folgende Formel auf: $C_6H_5CH=[-NH-C-C_6H_5, -NH-C-C_6H_5]$, welche seine Entstehung aus *Hydrobenzamid*, $C_6H_5CH=[-N=CH-C_6H_5, -N=CH-C_6H_5]$, beim Erhitzen auf 120 bis 130° oder beim Kochen mit Alkalilaugen erklärlich macht.

Br. Radziszewski (1) theilt mit, dafs *Kyanphenin*, nach Cloëz's (2) Methode bereitet, mit nascirendem Wasserstoff Ammoniak und *Lophin* liefert, ebenso beim Destilliren mit Zinkstaub. *Benzil* liefert mit Ammoniak etwas Lophin; löst man

(1) Ber. 1882, 1493. — (2) JB. f. 1860, 357; dort steht „Kyaphenin".

Benzil und *Benzaldehyd* in Alkohol und sättigt bei 40 bis 50° mit Ammoniak, so entsteht Lophin in fast theoretischer Menge, wohl nach der Gleichung : $C_6H_5-CO-CO-C_6H_5 + C_6H_5COH + 2NH_3 = 3H_2O + C_6H_5CH=[-N=C-C_6H_5, -N=C-C_6H_5]$, *Lophin*. Für das Kyanphenin stellt Er nach dieser Lophinformel statt der allgemein angenommenen Formel $C_6H_5C\equiv[-N=C-C_6H_5, =N-C-C_6H_5]\equiv N$ die Formel $C_6H_5C=[-N=C-C_6H_5, -N=C-C_6H_5]=N$ auf. Das mit drei Kohlenstoffatomen direct verbundene Stickstoffatom bildet mit nascirendem Wasserstoff Ammoniak und tritt aus, der Rest des Moleküls bildet das Lophin. Dieses liefert mit Kaliumhydrat bei Luftabschlufs erwärmt Benzaldehyd resp. Benzylalkohol und Benzoësäure. Radziszewski glaubt, dafs dem *Glyoxalin* nicht die Wyfs'sche (1), sondern eine dem Lophin ähnliche Formel $CH_2=[-N=CH-CH=N-]$ zukomme. Beim Erwärmen von *Benzoïn* und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung mit Ammoniak entsteht neben vielen anderen Producten *Amarin*, welchem wohl die Formel $C_6H_5CH=[-NH-CH-C_6H_5, -N=C-C_6H_5]$ zukommt. *Hydroamarin* (vgl. Kühn (2)) ist $C_6H_5CH=[-NH-CH-C_6H_5, -NH-CH-C_6H_5]$. — F. R. Japp (3) erwiedert hierauf unter anderem, Er und Robinson hätten bereits vor Veröffentlichung der Abhandlung von Radziszewski durch Erhitzen gleicher Moleküle *Benzil* und *Benzaldehyd* mit concentrirtem wässerigem Ammoniak unter Druck auf 100 resp. 150° *Lophin* erhalten und zwar in Ausbeuten von 46 Proc. resp. 93 Proc. der theoretischen. Er discutirt die Auffassungsweise von Radziszewski über die Constitution des Lophins und *Amarins* und vertheidigt die Seinige. Lophin wird, mit Jodwasserstoffsäure, rothem Phosphor und rauchender Salzsäure auf etwas über 300° erhitzt, gespalten unter Bildung von Benzoësäure. Die Auffassung des *Glyoxalins* als Lophin, in dem die Phenylgruppen durch einzelne Wasserstoffatome ersetzt sind,

(1) JB. f. 1877, 435. — (2) JB. f. 1861, 404 f. — (3) Ber. 1882, 2410.

theilt Japp mit Radziszewski. Der Radziszewski'schen Glyoxalinformel zieht Japp die folgende vor, welche Glyoxalin als eine Anhydrobase hinstellt : CH≡[-NH-CH=CH-N=]. Das *Tribromglyoxalin* von Wyſs wäre dann CBr≡[-NH-CBr=CBr-N=].

Nach Claus und Elbs (1) hat das eine der von Ihnen (2) beschriebenen, aus *Benzylchlorid* und *Dimethylamarin* erhaltenen Producte, nämlich die aus dem in Wasser unlöslichen Theile der Reactionsmasse durch Behandeln mit Kalilauge erhaltene Base (Schmelzpunkt 204°), die Zusammensetzung $C_{29}H_{28}N_2O$. Sie nennen sie *Hydromethylbenzylamarin*, $C_{21}H_{18}(CH_3)(C_7H_7)N_2O$. Die Anwendung von Kalilauge ist bei seiner Darstellung unnöthig. Der Schmelzpunkt ist in 208° zu berichtigen. Es ist eine schwache Base. Das *salzs. Salz* schmilzt bei 102° unter Wasserabgabe, nach dem Wiedererstarren bei 205°. Das *Platinchloriddoppelsalz*, $(C_{29}H_{28}N_2O . HCl)_2 . PtCl_4 . 2H_2O$, schmilzt nach Wasserabgabe bei 168° ohne sichtliche Zersetzung. — Der in Wasser leicht lösliche Theil der Reactionsmasse aus Benzylchlorid und Dimethylamarin wurde jetzt als *Hydrodimethylamarinmethylchlorid*, $C_{21}H_{18}(CH_3)_2N_2O . CH_3Cl$, identificirt. Es schmilzt bei 168°, wie früher angegeben, und ist sehr leicht in Wasser und Chloroform, leicht in Alkohol, nicht in Aether löslich. Die daraus mit Kalilauge bereits früher von Ihnen abgeschiedene Base vom Schmelzpunkt 158° wurde als *Hydrotrimethylamarin*, $C_{21}H_{17}(CH_3)_3N_2O$, erkannt; eine stärkere Base als das Hydromethylbenzylamarin. Ihr *Chlorid* (Schmelzpunkt 204°; vgl. auch die frühere Abhandlung) ist unterschiedlich von dem isomeren Hydrodimethylamarinmethylchlorid in Wasser ziemlich schwer löslich, in Chloroform fast unlöslich. Das *Platindoppelsalz* ist in Wasser kaum, in Alkohol ziemlich leicht löslich und schmilzt bei 195° unter Aufblähen. Es ist $[C_{21}H_{17}(CH_3)_3N_2O . HCl]_2 . PtCl_4 . 2 H_2O$. Das *Platindoppelsalz* des Hydrodimethylamarinmethylchlorids ist in saurem Wasser und in Alkohol leicht löslich, schmilzt unzersetzt bei 244° und enthält nur 1 Mol. Krystallwasser. Die Reaction des Dimethylamarins mit Benzylchlorid drücken Sie durch fol-

(1) Ber. 1882, 2326. — (2) JB. f. 1880, 712.

gende Gleichung aus : $2 C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2 + C_7H_7Cl + 2 H_2O = C_{21}H_{18}(CH_3)(C_7H_7)N_2O + C_{21}H_{18}(CH_3)_2N_2O . CH_3Cl$. *Bromäthyl* scheint mit Dimethylamarin analog wie Benzylchlorid zu reagiren. Die in Wasser lösliche bromhaltige Verbindung gab mit Kali eine Base, deren Chlorhydrat mit dem salzs. Hydrotrimethylamarin (Schmelzpunkt 203°) übereinstimmt. Auch ein in Wasser unlösliches Product entstand. — Claus (1) hat ferner in Gemeinschaft mit Lupp das Verhalten des *Dibenzylamarins* (2) gegen *Halogenalkyle* studirt. *Benzylchlorid* wirkt darauf nicht ein. *Jodäthyl* erzeugt immer, neben Aether, *jodwasserstoffs. Dibenzylamarin*, $C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2 . HJ$, und das *Dijodid*, $C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2 . HJ . J_2$. Dibenzylamarin wird durch Kochen mit Essigsäure und Chromsäure nicht verändert, unterschiedlich vom Amarin (vgl. E. Fischer und Troschke (3)); wohl deswegen, weil eines der Wasserstoffatome, die beim Uebergange des Amarins in Lophin wegoxydirt werden, durch Alkyl ersetzt ist. Verdünnte Salpetersäure (1,13 spec. Gewicht) erzeugt aus Dibenzylamarin bei drei- bis vierstündigem Erhitzen auf 180 bis 200° im geschlossenen Rohr Benzoësäure, p-Nitrobenzoësäure und zwei schön krystallisirte gelbe Verbindungen. Die zwei letzteren hinterblieben beim Behandeln des Reactionsproductes mit verdünnter Sodalösung und wurden durch Krystallisation aus Alkohol getrennt. Die schwerer lösliche Substanz ($C_{28}H_{17}N_3O_8$?) vom Schmelzpunkt 142° ist intensiv gelb, neutral; beim Kochen mit Alkalilauge löst sie sich mit rother Farbe, Säuren fällen dann ein Gemenge von Benzoësäure, p-Nitrobenzoësäure (Schmelzpunkt 234°) und einer *Azobenzoësäure*. Letztere ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, zerfällt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Die zweite, in Alkohol löslichere, der zwei schön krystallisirten gelben Verbindungen schmilzt, aus Alkohol krystallisirt, bei 95°, ist schwach gelb gefärbt, leicht löslich in Alkohol und Aether, in kochender concentrirter Natronlauge ohne Zersetzung löslich und daraus krystallisirend. — *Amarin* liefert bei gleicher Behandlung mit Salpetersäure dieselben Producte, indeſs

(1) Ber. 1882, 2329. — (2) JB. f. 1880, 712. — (3) JB. f. 1880, 713.

die Säuren in geringerer Menge. Treibt man die Einwirkung der Salpetersäure zum Aeufsersten, so resultiren zuletzt nur Benzoësäure und p-Nitrobenzoësäure, wie beim Dibenzylamarin. *Benzoësäure* für sich im geschlossenen Rohr mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht auf 180 bis 200° erhitzt, lieferte dagegen kein Nitroderivat. — Dieselben suchen die vorstehend besprochenen Thatsachen aus der Amarinformel $C_6H_5C\equiv[-NH-\underline{CH-C_6H_5, =N-CH}-C_6H_5]$ abzuleiten. Die Formel des *Lophins* schreiben Sie ebenso wie Japp und Robinson (siehe oben S. 562).

A. Calm (1) berichtete weiter (2) über Versuche, bei der Umwandlung des α- und *β-Naphtols* (3) in α- und *β-Naphtylamin* die Bildung von α- (4) und *β-Dinaphtylamin* (5) dadurch zu vermeiden, dafs Er statt Ammoniak oder Chlorzinkammoniak Acetamid oder essigs. Ammonium resp. ein Gemisch von essigs. Natrium mit Salmiak, mit und ohne Zusatz von Eisessig, anwandte. Günstig für die Bildung der primären Basen fand Calm die Anwendung eines grofsen Ueberschusses an essigs. Ammonium oder Acetamid. Langes und starkes Erhitzen, sowie die Gegenwart von Wasser befördert die Entstehung des β-Dinaphtylamins, Eisessig beeinträchtigt sie; wie diefs beim α-Naphtol wirkt, wurde nicht festgestellt. Die Anwendung von nur wenig essigs. Natrium erhöht die Ausbeute an α- wie an β-Dinaphtylamin. Die Ausbeute an primärem Amin ist beim α-Naphtol nicht ganz so gut als beim β-Naphtol. Das *β-Acetnaphtalid* (6) wird durch wässerige Natronlauge nur langsam verseift. — Bei Einwirkung von überschüssigem ameisens. Ammonium resp.

(1) Ber. 1882, 609; Monit. scientif. [3] **12**, 655 (Ausz.). — (2) Vgl. die Mittheilungen über in dieser Richtung angestellte Versuche Calm's in der JB. f. 1881, 454 besprochenen Abhandlung von Merz und Weith. — (3) Vgl. Merz und Weith, JB. f. 1880, 623; f. 1881, 454; Holdmann und Caro, JB. f. 1880, 688; Caro, JB. f. 1881, 570. — (4) Vgl. bei Landshoff, JB. f. 1878, 473, über dessen Eigenschaften. — (5) Vgl. Merz u. Weith und Caro an den citirten Stellen. — (6) Vgl. Liebermann und Scheiding, JB. f. 1875, 691.

Gemisch von ameisens. Natrium und Salmiak bei 250° auf die beiden Naphtole wurden nicht, wie erwartet, die *Formnaphtalide*, die *Naphtylisocyanüre* und die normalen *Cyanüre* erhalten, sondern die *Naphtylamine* in guter Ausbeute, ferner Kohlenoxyd und die secundären Amine, letztere nicht in großer Menge. — In einer Anmerkung zu Calm's Abhandlung theilt V. Merz (1) mit, daſs *Phenol* weder mit essigs. Ammonium noch mit *Anilin* reagirt. *Resorcin* reagirt dagegen bei circa 300° mit Anilin erheblich, *Hydrochinon* sehr stark. Es entstehen *m-Oxydiphenylamin* (2) beziehungsweise viel *p-Oxydiphenylamin*. Statt Anilin kann sein salzs. Salz genommen werden.

Die *Naphtylamine* geben beim Kochen mit Ueberschuſs verdünnter *Ameisensäure* nach G. Tobias (3) leicht die *Formylverbindungen* (*Naphtylformamide*). — *Formyl-α-Naphtylamin* entstand durch $^1/_2$ stündiges Kochen von 4 g *α-Naphtylamin* mit 25 g 16,3 procentiger Ameisensäure; wie es schien war die Umwandlung ziemlich vollständig. Das gereinigte Product schmilzt bei 138,5°. — *Formyl-β-Naphtylamin* entstand durch 10 Minuten langes Kochen von 3,2 g *β-Naphtylamin* mit 25 g 16,3 procentiger Ameisensäure. Sein Schmelzpunkt ist in reinem Zustande 128° (Cosiner (4) gab 120° an). Beide Naphtylformamide wurden analysirt. — Beide Naphtylamine lösen sich nur wenig in verdünnter Ameisensäure. Daſs sie trotzdem bei obigen Versuchen sehr schnell die Formylverbindungen bildeten, liegt wohl daran, daſs auf 1 Mol. der Amine 3 bis 4 Mol. Säure angewandt wurden (5).

B. E. Smith (6) stellte *Diäthylnaphtylamin*, $C_{10}H_7N(C_2H_5)_2$, durch achtstündiges Erhitzen von 1 Thl. *Naphtylamin* mit 1,5 Thln. Bromäthyl und wenig Aethylalkohol auf 120° dar. Nach Abdestilliren des Alkohols aus dem Reactionsproducte und Lösen des letzteren in heiſsem saurem Wasser wurde die Base durch Ammoniak abgeschieden und mit Aether aufgenommen. Dieser

(1) Ber. 1882, 611 (3). — (2) Vgl. JB. f. 1881, 455. — (3) Ber. 1882, 2446. — (4) JB. f. 1881, 476. — (5) Ber. 1882, 2872. — (6) Chem. Soc. J. 41, 180.

hinterliefs beim Verdunsten das Diäthylnaphtylamin, welches durch Destillation leicht gereinigt werden kann. Erhitzen von Naphtylamin mit Salzsäure und Aethylalkohol auf über 250° giebt eine viel schlechtere Ausbeute an Diäthylnaphtylamin. Dieses siedet bei 290° (uncorr.), ist eine starke Base, die leicht Salze bildet und in allen Verhältnissen mit Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. mischbar ist. Von Salzen wurden beschrieben das *Chlorhydrat*, das *Chloroplatinat*. — *Bromäthyldiäthylnaphtylamin*, $C_{10}H_7N(C_2H_5)_2 . C_2H_5Br$, entsteht bei der Darstellung des Diäthylnaphtylamins mit Bromäthyl. Aus Wasser krystallisirt es, es ist beständig gegen Alkalien und zersetzt sich unterhalb seines Schmelzpunktes. Bei Zusatz eines Ueberschusses von Schwefelsäure und Ferrocyankalium zu einer verdünnten Lösung des Körpers in Wasser fällt *ferrocyanwasserstoffs. Diäthylnaphtylamin* aus. — *Nitrosodiäthylnaphtylamin*, $C_{10}H_6(NO)N(C_2H_5)_2$, entsteht durch allmähliches Zusetzen eines geringen Ueberschusses an salpetrigs. Natrium zu einer sorgfältig gekühlten Lösung von 5 g Diäthylnaphtylamin in Eisessig. Es ist in Wasser nicht, sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol. Aus Alkohol krystallisirt es in schönen röthlichgoldgelben Schuppen vom Schmelzpunkt 165°. Mit Schwefelsäure giebt es eine tiefblaue Färbung. — Derselbe (1) hat die Einwirkung von Schwefelsäure auf *Diäthylnaphtylamin* bei hoher Temperatur untersucht, analog wie Salathé (2) sowie Michler und Pattinson (3) u. A. beim Dimethylanilin. 20 g Diäthylnaphtylamin wurden mit 20 g Schwefelsäure 8 Stunden auf 190 bis 210° erhitzt, das Product in kochendem Wasser gelöst, die Lösung mit Baryumhydrat gefällt, der Niederschlag mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, die Lösung mit Ammoniak im Ueberschufs versetzt. Der weifse flockige Niederschlag, aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt bei 190°, ist ohne Zersetzung weit über 360° destillirbar, löslich in Salzsäure und Salpetersäure, sehr leicht in heifsem Alkohol, weniger in kaltem und in Aether, sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform. Formel: $(C_2H_5)_2NC_{10}H_6-C_{10}H_6N(C_2H_5)_2$.

(1) Chem. Soc. J. **41**, 182. — (2) Von Michler und Pattinson mitgetheilt, vgl. Note (3). — (3) JB. f. 1881, 467.

Das Filtrat von der Barytfällung wurde mit Kohlensäure ausgefällt und die gelbe, schön blaugrün fluorescirende Lösung zur Krystallisation eingedampft. Die erhaltenen Krystalle erwiesen sich als das *Baryumsalz*, $[C_{10}H_6N(C_2H_5)_2SO_2O]_2Ba$ einer durch Schwefelsäure aus demselben abscheidbaren, in Wasser löslichen und daraus krystallirenden *Sulfosäure* $C_{10}H_6N(C_2H_5)_2(SO_2OH)_2$ (1). Diese reagirt mit Diäthylnaphtylamin erst bei 200°, ohne Entwicklung von schwefliger Säure. Smith glaubt daher, dafs Schwefelsäure mit Diäthylnaphtylamin zwei isomere Säuren bilde, deren eine sofort mit einem anderen Theile des Diäthylnaphtylamins weiter reagirt, unter Entstehung obigen, bei 190° schmelzenden basischen Körpers, während die andere unbetheiligt bleibt.

B. E. Smith (2) untersuchte ferner die Einwirkung von *Kohlenstoffoxychlorid* (*Phosgengas*) auf *Diäthylnaphtylamin* (3). 25 g des letzteren wurden in etwa dem doppelten Volumen trockenen Benzols gelöst, sodann wurde bis zur Sättigung Phosgengas eingeleitet. Eine weifse krystallinische Masse schied sich aus. Das Benzol wurde in der Wärme verjagt, der Rückstand nach einander mit kochendem Wasser und kochender verdünnter Salzsäure ausgezogen, wobei nur Diäthylnaphtylaminchlorhydrat in Lösung ging. Der Rückstand wurde aus Alkohol einmal krystallisirt, sodann fractionirt destillirt. Von den so erhaltenen drei Körpern krystallisirte der eine aus Alkohol in kleinen quadratischen Prismen vom Schmelzp. 70° und der Formel $COCl-C_6H_4N(C_2H_5)_2$ (4), der nicht angegriffen wurde durch verdünnte Säuren

(1) Smith giebt diese, weder zu Seiner Formel des Baryumsalzes noch zu dessen Analyse stimmende Formel an. Statt ihrer sollte wohl stehen $C_{10}H_6N(C_2H_5)_2SO_2OH$, wie aus dem Inhalte der Abhandlung hervorgeht. *(B. !)* — (2) Chem. Soc. J. 41, 185. — (3) Vgl. JB. f. 1876, 496, Diäthylanilin (Michler und Gradmann), S. 494 und S. 581, Dimethylanilin gegen $COCl_2$ (Michler). — (4) Die Formel stimmt keineswegs zu den von Smith berechneten und gefundenen Procentzahlen der Elemente. Sie ist offenbar durch $COClC_{10}H_6N(C_2H_5)_2$ zu ersetzen, wie die von Michler und Gradmann für ein aus Diäthylanilin und $COCl_2$ nach Ihrer Annahme entstehendes Zwischenproduct aufgestellte Formel $(C_2H_5)_2NC_6H_4COCl$ anzeigt, mit der Smith die Seinige verwechselte.

oder durch Kochen mit Kalilauge. Die zweite Substanz krystallisirte aus Alkohol in hexagonalen Prismen, welche bei 225° unter Zersetzung schmolzen und durch verdünnte Säuren oder kochende Alkalien ebenfalls nicht angegriffen wurden. Diese Verbindung ist der vorigen isomer, wie die Analyse ergab. Der dritte Körper krystallisirte aus Alkohol oder Eisessig in schönen „Rhomben"; stark lichtbrechend, unlöslich in Wasser, beständig gegen kochende verdünnte Säuren oder Alkalien. Seine Formel ist $(C_2H_5)_2NC_{10}H_5=[-CO-C_{10}H_6N(C_2H_5)_2]_2$, laut Analyse, sein Schmelzpunkt 130°. Von den zwei chlorhaltigen Körpern wurde jeder im Verhältniß gleicher Moleküle mit Diäthylnaphtylamin etwa 5 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt. Außer Spuren unveränderten Diäthylnaphtylamins enthielten die Reactionsproducte in beiden Fällen obigen chlorfreien Körper vom Schmelzpunkt 130°, welcher dem von Michler und Gradmann (1) in ähnlicher Weise erhaltenen Hexaäthyltriamidodibenzoylbenzol entspricht.

H. Römer (2) ist es gelungen, das wahre *Amidoanthracen*, $C_{14}H_9NH_2$ — *Anthracen-* oder *Anthracylamin* (3) — darzustellen. Aus dem Nitroanthrachinon von Claus und Hertel (4) konnte es nicht erhalten werden. Das von v. Perger und Dittrich (5) aus Ammoniak und Anthrachinonmonosulfosäure erhaltene *Amidoanthrachinon* gab bei $1^1/_2$ stündigem Kochen mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,7 und rothem Phosphor Anthracylamin in nahezu theoretischer Menge. Dieses stellt gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 238° dar, die ziemlich schwer in Alkohol mit gelber Farbe und prachtvoller grüner Fluorescenz löslich sind. Es sublimirt fast ohne Verkohlung, Wasser und Alkalien lösen es nicht. — Das salzs. Salz krystallisirt in weißen irisirenden, schwer in verdünnter Salzsäure löslichen Blättchen. Seine Lösung fluorescirt nicht. Beim Waschen mit Wasser wird es allmählich unter Gelbfärbung zersetzt. — Das schwefels. Salz ist schwerer löslich als das Chlorhydrat. — Mit Essigsäure-

(1) JB. f. 1876, 496. — (2) Ber. 1882, 223; Monit. scientif. [3] 12, 434 (Ausz.). — (3) Vgl. Phipson, JB. f. 1873, 718; E. Schmidt, JB. f. 1874, 423. — (4) JB. f. 1881, 651. — (5) JB. f. 1879, 768.

anhydrid gekocht liefert das Anthracylamin eine *Acetylverbindung* in fast farblosen, glänzenden Krystallen, deren alkoholische Lösung blau fluorescirt. — Aufser dem Anthracylamin entstand bei obiger Reaction bei nicht genügender Dauer derselben ein zweiter, durch Ammoniak in gelben Flocken fällbarer, aber in Alkohol leicht löslicher basischer Körper. Derselbe zeigt keine Fluorescenz, löst sich leicht in Säuren, wird aber auch von Alkalien gelöst. Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor führt ihn in Anthracylamin über, er ist also ein Zwischenproduct zwischen diesem und Amidoanthrachinon.

Auch C. Liebermann und A. Bollert (1) haben, und zwar, wie Sie angeben, gleichzeitig mit Römer (S. 571), das *Amidoanthracen*, welches Sie *Anthramin* nennen, erhalten, nämlich durch Erhitzen von *Anthrol* mit Acetamid oder wässerigem Ammoniak (2). Sie erhitzten zur Darstellung des *Anthrols* 1 Thl. käufliches anthrachinonmonosulfos. Natrium mit $1^1/_2$ Thln. Zinkstaub und 7 Thln. käuflichen Ammoniaks einige Stunden im Wasserbade, bis die auftretende rothe Färbung wieder verschwunden war. Wasser zog dann in der Siedehitze das sehr schwer lösliche anthracensulfos. Natrium aus, welches in der früher (3) beschriebenen Weise in Anthrol verwandelt wurde. Die Umwandlung des Anthrols in Anthramin mit Ammoniak geht noch leichter vor sich als diejenige der *Naphtole* in *Naphtylamine*. Die directe Ueberführung der *Anthracenmonosulfosäure* durch Erhitzen mit Ammoniak in Anthramin gelang nicht. Das Anthramin ist schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Den Schmelzpunkt geben Sie zu 236 bis 237° an. Salpetersäure färbt es roth, mit Arsensäurelösung liefert es eine blaue Schmelze. Das Anthramin ist eine sehr schwache Base, sein Chlorhydrat wird durch kaltes Wasser sofort zersetzt. Die Isonitril- und die Senfölreaction versagten beim

(1) Ber. 1882, 226, 852; Monit. scientif. [3] **12**, 434, 657 (Ausz.). — (2) Vgl. die Umwandlung der Naphtole in Naphtylamine, Merz und Weith, JB. f. 1880, 623; f. 1881, 454; Holdmann und Caro, JB. f. 1880, 688; Caro, JB. f. 1881, 570. — (3) Vgl. Liebermann und Hörmann, JB. f. 1879, 544.

Anthramin, wie beim Amidoanthrachinon. — Eine *Anthraminsulfosäure* entsteht durch Einwirkung von concentrirter oder besser von rauchender Schwefelsäure auf Anthramin. — *Acetylanthramin*, $C_{14}H_9$–NH–C_2H_3O, stellt silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 240° dar. Mit Chromsäure in Eisessiglösung oxydirt geht es in *Acetylamidoanthrachinon*, $C_{14}H_7O_2$–NH–C_2H_3O, vom Schmelzpunkt 263° über, welches beim Verseifen mit alkoholischem Kali das von v. Perger und Dittrich (1) beschriebene *Amidoanthrachinon* (Schmelzpunkt 302°) aus Anthrachinonmonosulfosäure gab. Die aus dem letzteren Amidoanthrachinon durch die Diazoverbindung erhaltene Oxyverbindung war das gewöhnliche Oxyanthrachinon. Beim Schmelzen mit Kali lieferte das Anthramin *Alizarin*. — *Anthraminhydrür*, $C_{14}H_{11}NH_2$, entsteht durch Behandeln des Anthramins in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam. Es bildet farblose, in Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln und verbindet sich mit Säuren viel leichter als Anthramin. Mit Arsensäure entsteht dieselbe blaue Schmelze wie beim Anthramin. — *Salzs. Anthraminhydrür* stellt schwer lösliche weiße Nädelchen dar. — Das Anthraminhydrür reagirt mit concentrirter und rauchender Schwefelsäure viel glatter als Anthramin. Die entstehende *Sulfosäure* bildet *Azofarbstoffe* wie die Sulfanilsäure. Der durch Combination mit Resorcin erhaltene Azofarbstoff färbt orange, der mit Anthrol entstehende violettbraun.

Diazo- und Azoverbindungen; Indigo.

K. Heumann (2) schlägt vor, die von O. Wallach (3) in einem Aufsatze „Zur Geschichte der Azofarbstoffe" gewählte Bezeichnung „*Disazoverbindungen*" für Combinationsproducte

(1) JB. f. 1879, 768. — (2) Ber. 1882, 813. — (3) Dieser JB.: technische Chemie.

von *Diazoverbindungen* mit *Oxyazoverbindungen* allen *Azokörpern* beizulegen, die einen zwei Azogruppen tragenden Kohlenwasserstoffrest enthalten (also auch den isomeren, von Wallach „*secundäre*" u. s. w. *Azoverbindungen*" genannten Combinationsproducten von *diazotirten Azoverbindungen* mit *Phenolen*). Die Namen der einzelnen derartigen Verbindungen sollen in der Weise gebildet werden, daſs der Ausdruck „disazo" hinter den Namen des zwei Azogruppen tragenden Kohlenwasserstoffrests und vor die Namen der an die Azogruppen gebundenen weiteren Reste zu stehen kommt. *Azobenzolresorcinazobenzol* heiſst dann *Resorcin-disazo-benzol*, $C_6H_2(OH)_2{=}[-N{=}NC_6H_5]_2$, Wallach's damit isomeres *Azoazobenzolresorcin*, $C_6H_5N{=}NC_6H_4N{=}NC_6H_3(OH)_2$, heiſst jetzt *Benzol-disazo-benzolresorcin*, $C_6H_4{=}[-N{=}NC_6H_5, -N{=}NC_6H_3(OH)_2]$. Auch andere Verbindungen lassen sich in dieser Weise besser bezeichnen als mit ihren seitherigen Namen, wie an Beispielen dargethan wird. — O. Wallach (1) schlieſst sich diesem Vorschlage im Wesentlichen an, doch behält Er gelegentlich auch die Unterscheidung in „*gewöhnliche*" *und* „*secundäre*" *Disazoverbindungen* bei. Auch adoptirt Er Heumann's (2) früheren Rathschlag, bei Benennung *gemischter* oder *unsymmetrisch substituirter Azoverbindungen* die verschiedenen Molekülreste namhaft zu machen, die Formeln zu lesen, wie sie geschrieben werden und den Ausdruck „Azo" für die Gruppe $-N{=}N-$ an die Stelle im Namen zu setzen, wo die Gruppe in der Formel steht.

V. Meyer und E. J. Constam (3) haben eine Reihe von neuen Körpern entdeckt, welchen Sie, ihrer Farbe und muthmaſslichen Structur halber, den Namen *Azaurolsäuren* ertheilt haben. Zur Darstellung der Azaurolsäuren wurde von den *Nitrolsäuren* (4) ausgegangen. Bis jetzt gelang die Reindarstellung der *Aethyl-* und der *Propylazaurolsäure*, nicht aber die der *Methylazaurolsäure*. Am eingehendsten wurde die Aethylazaurolsäure untersucht. Um die als Ausgangsmaterial zu ihrer

(1) Ber. 1882, 2812. — (2) JB. f. 1880, 571. — (3) Ann. Chem. **214**, 328. — (4) JB. f. 1874, 307 f.

Darstellung dienende Aethylnitrolsäure (1) zu erhalten, wurde *Nitroäthan* (nie mehr als 6 ccm auf einmal) mit etwas Eis und Kalilauge (15 ccm = 6,7 g KOH) gelöst, sodann überschüssige Natriumnitritlösung (15 ccm = 8 g $NaNO_2$) zufliefsen lassen. Während dieser und den jetzt folgenden Operationen wurde durch hineingeworfene Eisstücke die Temperatur auf 0° gehalten. Es wird vorsichtig verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, bis die rothe Farbe der Lösung in farblos oder hellgelb übergegangen ist und salpetrige Säure entwickelt wird. Sodann wird mit Kali alkalisch gemacht, mit Schwefelsäure wieder angesäuert und diefs dreimal wiederholt. Es ist darauf zu sehen, dafs die Lösung nie längere Zeit alkalisch bleibt und dafs zuletzt ein grofser Säureüberschufs vermieden wird. Die schliefslich erhaltene schwach schwefels. Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt, welcher die Aethylnitrolsäure löst. 100 g Nitroäthan gaben 90 g trockene Aethylnitrolsäure. Zur Ueberführung in die Aethylazaurolsäure, $C_2H_4N_2O$ (2), wird die Nitrolsäure in Quantitäten von nicht mehr als 2 g verarbeitet. Man suspendirt 2 g Aethylnitrolsäure in 10 ccm Wasser, bringt in eine Kältemischung von Eis und Kochsalz und trägt allmählich 45 g 5 procentiges Natriumamalgam ein. Nach Beendigung der Reaction wird die intensiv blutrothe Lösung gut gekühlt und vorsichtig mit Schwefelsäure angesäuert. Die ausfallenden feinen gelben Nadeln werden über Schwefelsäure getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen, feurig orangerothen Prismen sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, aufser Alkohol, schwer oder nicht löslich; Alkali löst sie mit intensiv orangerother Farbe. Die *Salze* der Aethylazaurolsäure mit *Silber, Zink* und *Blei* wurden dargestellt. Ueberschüssiges concentrirtes Ammoniak entfärbt und zersetzt in 12 Stunden die Säure total. Mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gekocht wird die Säure entfärbt und zersetzt. Dieselbe schmilzt unter Verpuffung bei 142°, der entstandene farblose Körper nach dem Wiedererstarren bei 133°. Bei allen diesen Reactionen, bei denen die Azaurolsäure in farblose Verbindungen

(1) JB. f. 1874, 307. — (2) JB. f. 1881, 485.

übergeht, entsteht ein höchst charakteristischer Körper, den Meyer und Constam *Aethylleukazon* nennen. — Um die zur Bereitung der *Propylazaurolsäure*, $C_3H_6N_2O$, erforderliche Propylnitrolsäure darzustellen, wurde nach der Methode von Meyer und Locher (1) verfahren. Je 1 g der Nitrolsäure wurde sodann in 15 ccm Wasser suspendirt, unter starker Abkühlung die Lösung mit 50 g 5 procentigen Natriumamalgams behandelt, sonst genau wie bei der Darstellung der Aethylazaurolsäure verfahren. Die aus Aether krystallisirte Propylazaurolsäure stellt morgenrothe, mikroskopische Krystalle dar vom Schmelzpunkt 127,5°. Die geschmolzene Säure ist farblos und erstarrt nicht wieder. — Um die zur Darstellung der Methylazaurolsäure erforderliche *Methylnitrolsäure* zu erhalten, wurde die Methode von Tscherniak (2) etwas modificirt. Es wurde 1 g *Nitromethan* in 10 ccm Wasser gelöst und eine Lösung von 1,6 g salpetrigs. Kalium (1 Mol.) in der gleichen Wassermenge und Eis, sodann 1,5 g concentrirte Schwefelsäure (entsprechend der Nitritmenge), mit Eis verdünnt, hinzugefügt. Die salpetrige Säure entwickelnde Lösung wird vorsichtig mit gekühlter Kalilauge versetzt, bis die Rothfärbung nicht mehr zunimmt, sodann mit verdünnter Schwefelsäure bis die Rothfärbung verschwunden ist, aber die Farbe der Lösung noch in's Gelbe sticht und die Reaction derselben nur ganz schwach sauer ist. Wird dieser Punkt überschritten, so wird die Lösung farblos und es entweicht salpetrige Säure. Es mufs dann vorsichtig mit kohlens. Calcium versetzt werden, bis keine salpetrige Säure mehr entweicht. Die entstandene Methylnitrolsäure wird mit Aether ausgezogen. Sie läfst sich kaum 24 Stunden unzersetzt aufbewahren. Um sie in Methylazaurolsäure umzuwandeln, wurden 0,5 g Nitrolsäure in 3 ccm Wasser gelöst und nach dem Abkühlen mit einer Kältemischung sehr allmählich mit 15 g 5 procentigem Natriumamalgam versetzt. Beim Ansäuern der so erhaltenen Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure bleibt die Methylazaurolsäure gelöst, unterschiedlich von ihren Homologen. Sie wurde daher mit Aether ausgezogen, welcher sie beim Verdunsten als

(1) JB. f. 1874, 308. — (2) JB. f. 1875, 255.

amorphes gelbes Pulver hinterläfst. Nach dem Umkrystallisiren stellt die Säure ein strohgelbes amorphes Pulver dar, welches ohne zu schmelzen oberhalb 100° heftig verpufft. Rein konnte die Methylazaurolsäure nicht erhalten werden. — Die Reactionen der Azaurolsäuren wurden bei der Aethylverbindung eingehend studirt, und zwar wurde untersucht die Einwirkung der Wärme, verdünnter Säuren, nascirenden Wasserstoffs und die des Ammoniaks. Bei allen Umsetzungen verliert die Aethylazaurolsäure ein Atom Stickstoff und geht in Aethylleukazon über. Beim Erwärmen der Azaurolsäure mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade tritt starke Gasentwicklung ein und die entstandene farblose Flüssigkeit hinterläfst beim Verdampfen eine weifse Masse, die in Alkohol leicht löslich ist. Da dieselbe sehr hygroskopisch und veränderlich und in Folge dessen schwer zu verarbeiten ist, so wurde sie mit schwefels. Silber aus dem salzs. in das schwefels. Salz übergeführt, welches nicht hygroskopisch ist. Beim Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol erwies sich dasselbe als ein Gemenge zweier schwefels. Salze, deren eines in 90 procentigem Alkohol unlöslich war — es war *schwefels. Hydroxylamin* — während das lösliche Salz eine neue Substanz enthält, die *Aethylleukazon* genannt wurde. Das schwefels. Aethylleukazon, $(C_4H_7N_3O)_2 . H_2SO_4$, stellt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol farblose prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 161,5° dar. Das Aethylleukazon selbst ist eine Substanz vom Charakter der *Amidosäuren*. Sie wird aus dem schwefels. Salze durch Fällung der Schwefelsäure mit Barytwasser isolirt. Das Filtrat wird eingeengt, krystallisiren lassen und die neue Verbindung aus Alkohol umkrystallisirt. Das Aethylleukazon, $C_4H_7N_3O$, stellt weifse, atlasglänzende, spiefsige Krystalle dar vom Schmelzpunkt 158 bis 158,5°. Es ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich. Das *Aethylleukazonbaryum*, $(C_4H_6N_3O)_2Ba$, durch Behandeln der wässerigen concentrirten Lösung des Aethylleukazons mit überschüssigem kohlens. Baryum und Eindampfen des Filtrats erhalten, bildet ein farbloses hygroskopisches Pulver. Mit salpeters. Silber bildet das Aethylleukazon in concentrirter

Lösung eine weifse krystallinische Fällung von *Aethylleukazon-Salpeters. Silber*, $C_4H_7N_3O . AgNO_3$. Dieses Doppelsalz ist sehr beständig, in heifsem Wasser schwer löslich. Das Aethylleukazon giebt bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Essigsäure. Die bei der Einwirkung der Salzsäure auf Aethylazaurolsäure entstehenden Gase sind Stickstoff und Stickoxydul. Aufser den genannten Substanzen entstand bei dieser Reaction auch etwas Essigsäure. Die Reaction verläuft also nach der Gleichung : $C_4H_8N_4O_2 + H_2O = C_4H_7N_3O + NH_2OH + O$. — Als Aethylazaurolsäure mit concentrirtem Ammoniak zwölf Stunden lang gestanden hatte, hinterliefs die farblose Lösung nach dem Aufhören der Gasentwicklung und dem Eindampfen Aethylleukazon, verunreinigt durch eine Spur eines zerfliefslichen Ammoniumsalzes. Hydroxylamin war nicht entstanden. Die Reaction war offenbar in der gleichen Weise wie bei der Einwirkung von Salzsäure verlaufen, nur war das Hydroxylamin wieder zerstört worden. Es gelang Meyer und Constam in der That, Hydroxylamin beim Stehenlassen mit concentrirtem Ammoniak über Nacht total zu zersetzen. — Bei der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs in der Kälte auf die Azaurolsäure verläuft die Reaction im Sinne der Gleichung : $C_4H_8N_4O_2 + 2 H_2 = C_4H_7N_3O + NH_3 + H_2O$; es entsteht kein Oxydationsproduct, also keine Essigsäure. Es entsteht auch kein Hydroxylamin, sondern statt dessen Ammoniak, da das angewandte Natriumamalgam das Hydroxylamin in Ammoniak überführt. — Um die bei der bei 142° eintretenden Verpuffung der Aethylazaurolsäure erfolgende Zersetzung studiren zu können, wurde die Heftigkeit der Reaction durch ein Verdünnungsmittel (die 50fache Menge Quarzsand) gemildert. Die Zersetzung wurde bei 150° in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen. Es entwichen nahezu gleiche Theile Stickstoff und Stickoxydul. Die rückständige Masse gab an absoluten Alkohol Aethylleukazon ab, doch waren auch Nebenproducte entstanden. Glatter verläuft die Reaction beim Erhitzen der Lösung der Aethylazaurolsäure in Eisessig zum Sieden. Nach wenigen Minuten ist die anfangs orangerothe Lösung entfärbt. Es entsteht

Aethylleukazon, kein Hydroxylamin. Die Zersetzung der Aethylazaurolsäure durch Wärme erfolgt nach der Gleichung : $2\,C_4H_8N_4O_2 = 2\,C_4H_7N_3O + N_2O + H_2O$. — Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure in der Siedehitze liefert die Aethylazaurolsäure unter steter Gasentwicklung Essigsäure und Kohlensäure. — Für die Aethylazaurolsäure halten Meyer und Constam die Formeln $NO-CH(CH_3)-N=N-CH(CH_3)-NO$ und $NO-C(CH_3)=N-NH-C(CH_3)=NOH$ für die entsprechendsten, und von beiden die erstere, nach welcher die Aethylazaurolsäure ein *Nitrosoazoäthan* wäre, für die wahrscheinlichere.

E. Lippmann und F. Fleisner (1) berichten über die *Azyline*, eine neue Klasse homologer *stickstoffhaltiger Basen* von der allgemeinen Formel $R_2N-C_6H_3=N-N=C_6H_3-NR_2$. Sie enthalten als charakteristisch die vierwerthige Gruppe =N–N=, während die Azoverbindungen die zweiwerthige Gruppe –N=N– enthalten. R bedeutet in obiger Formel einen Alkylrest. Azyline wurden seither nur beim Einleiten von *Stickoxyd* in alkoholische Lösungen *tertiärer aromatischer Basen* erhalten (2). Ob auch secundäre aromatische Amine und Amine der Fettreihe Azyline liefern, wurde noch nicht untersucht. Die Azyline sind rothe, krystallinische, in Wasser unlösliche, in Salzsäure mit schön purpurrother, in Essigsäure mit smaragdgrüner Farbe lösliche Farbstoffe. Aus der Essigsäurelösung fällt viel Wasser den rothen Farbstoff amorph aus. Die Schmelzpunkte der Azyline steigen mit fallendem Molekulargewicht. Eine Ausnahme hiervon bildet die Propylverbindung, die niedriger als die Butyl- und Amylverbindungen schmilzt. Mit *Chlorplatin*, *Chlorgold*, *Chloreisen*, *Chlorzink* und *Chlorkobalt* wurden Verbindungen erhalten, die durch Farbe (Glanz der Cantharidenflügeldecken) ausgezeichnet sind. In neutraler Lösung sind diese unbeständig, dagegen in salzsaurer beständig. Zinnchlorür führt die Azyline in farblose, unbeständige *Hydroverbindungen* über, ebenso Jodwasserstoffsäure und Phosphor. Die *Platindoppelsalze* dieser Hydroverbindungen sind krystallisirbar. Mineralsäuren zer-

(1) Ber. 1882, 2136. — (2) Vgl. JB. f. 1880, 531.

setzen die Azyline, wie es scheint, unter Austritt von Ammoniak. Pikrinsäure liefert schwer lösliche *Pikrate*. Brom und Jod substituiren sehr leicht, die erhaltenen Derivate sind besonders krystallisationsfähig und glänzend. Die Jodalkyle, wie Jodmethyl, vereinigen sich mit den Azylinen schon bei 100° zu *Ammoniumverbindungen*. Salpetrige Säure bildet *Nitrosoverbindungen*, die mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Farbenreaction lebhaft zeigen. Diefs deutet auf den tertiären Charakter der Azyline hin. *Dimethylanilinazylin*, $N\equiv[-CH_3, -CH_3, -C_6H_3=N-N=C_6H_3-, CH_3-, CH_3-]\equiv N$, wurde schon von Lippmann und Lange (1) erhalten. Es ist das erste Glied aus der Reihe der Azyline. Seine Formel ist $C_{16}H_{18}N_4$, nicht aber die von Lippmann und Lange für die a. a. O. beschriebenen ziegelrothen Krystalle, welche jetzt den Namen Dimethylanilinazylin erhalten haben, angegebene Formel $C_9H_{12}N_2$. Diese Differenz hat ihren Grund darin, dafs früher mit Kupferoxyd verbrannt wurde, wobei ein Kupferblech (20 cm lang) vorgelegt war. Bei einer correct in dieser Weise ausgeführten *Elementaranalyse* gingen nitrose Dämpfe theilweise in das Chlorcalciumrohr und in die Kalilauge über, so dafs ein um 1 Proc. zu hoher Wasserstoffgehalt gefunden wurde (2). Die neuen Analysen wurden dagegen nach der Methode von Kopfer (3) mittelst Platinasbests ausgeführt. Für die *Stickstoffbestimmungen* nach Dumas wurde sodann statt des Kupferbleches eine 10 Zoll lange Schicht körnigen, aus Oxyd im Wasserstoffstrom bereiteten und nachher stundenlang im Kohlensäurestrom ausgeglühten Kupfers vorgelegt. Im anderen Falle war der erhaltene Stickstoff stickoxydhaltig. Die Bildung des Dimethylanilinazylins erfolgt nach der Gleichung : $2\,C_8H_{11}N + 2\,NO = 2\,H_2O + C_{16}H_{18}N_4$. Bei der Oxydation mit übermangans. Kalium in der Kälte liefert der Körper Kohlensäure und Oxalsäure, wie das Dimethylanilin nach den Angaben von

(1) Vgl. JB. f. 1880, 531. — (2) Vgl. S. 350 des JB. f. 1856, 554 citirten Bandes (Frankland). — (3) JB. f. 1876, 958; f. 1878, 1070.

Wallach und Claisen (1). Das durch Zusammengiefsen der Benzollösungen von Pikrinsäure und Dimethylanilinazylin erhaltene *pikrins. Salz* stellt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol laubgrüne, glänzende, krystallalkoholhaltige Nadeln von der Zusammensetzung $C_{16}H_{18}N_4 . C_6H_3(NO_2)_3O . C_2H_6O$ dar. Bei 100° zersetzt es sich. — *Diäthylanilinazylin*, $C_{20}H_{26}N_4$, schmilzt nach dem Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Aether bei 170°. Das *pikrins. Salz*, $C_{20}H_{26}N_4 . 2 C_6H_3(NO_2)_3O$, ist gelb, in Alkohol und Wasser sehr schwer löslich. — Um das zur Darstellung von *Dipropylanilinazylin*, $C_{24}H_{34}N_4$, erforderliche Dipropylanilin, $C_{12}H_{19}N$, zu erhalten, wurde Propylalkohol (*normaler*) vom Siedepunkt 98° in das Jodid übergeführt, mit dessen Hülfe das *Dipropylanilin* (Siedepunkt 240 bis 242°) gewonnen wurde. Sein gelbes *Platindoppelsalz* wird durch Wasser zersetzt. Das Dipropylanilinazylin schmilzt nach dem Krystallisiren aus Alkohol bei 90°. Es gehört nach Schrauff dem monosymmetrischen Krystallsystem an. y = 94°18′, a : b : c = 1 : 0,629 : 0,913. ∞P = 64°18′. Die wichtigsten Flächen sind : Orthodoma (Ī01), Orthopinakoïd (100), Prisma (110) und Basis (001). Winkel : (100):(001) = 85°42′, (100):(110) = 57°51′, (Ī00) : (Ī10) = 49°58′, (Ī01) : (Ī10) = 70°04′. — *Dibutylanilinazylin*, $C_{28}H_{42}N_4$, aus *Dibutylanilin* dargestellt, welches nach Studer (2) aus Anilin, Brombutyl und Butylalkohol gewonnen worden war, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 158°. — *Diamylanilinazylin*, $C_{32}H_{50}N_4$, stellt rothe, in heifsem Alkohol lösliche Spiefse vom Schmelzpunkt 115° dar. Es löst sich in concentrirter Salzsäure, wird aber beim Kochen zersetzt.

O. Wallach (3) hat einen Weg zur Gewinnung einer neuen Art von *Azo-* und *Diazoverbindungen* aufgefunden. Durch Einführung einer Acetylgruppe in ein *m-Diamin* wird die eine NH_2-Gruppe beim Azotiren geschützt, so dafs keine Verbin-

(1) JB. f. 1875, 655. — (2) Es scheint das *Diisobutylanilin* gemeint zu sein, dieser JB. : Seite 543; vgl. auch Giannetti, daselbst. — (3) Ber. 1882, 2825.

dung vom Typus des Phenylenbrauns *(Triamidoazobenzol)* entsteht; die entstandene Diazoverbindung wird mit einem Phenol gepaart, aus der erhaltenen Verbindung die Acetylgruppe eliminirt, die zweite Amidogruppe nunmehr ebenfalls diazotirt. Sodann wird nochmals mit einem Phenol combinirt. Die so erhaltenen *Disazoverbindungen* (1) haben die typische Formel R=[$-N_2$Ph, $-N_2$Ph], worin R einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest, Ph einen Phenolrest bedeutet. Die zwei bisher bekannten Methoden zur Darstellung von Disazoverbindungen bestanden in Folgendem. Entweder wurden zwei Diazoreste nach einander in ein Phenol eingeführt, oder es wurde eine Monoamidoazoverbindung diazotirt und dann mit einem Phenol umgesetzt. Die so erhaltenen Körper sind vom Typus Ph=[N_2R, $-N_2$R] resp. R=[$-N_2$R, $-N_2$Ph]. Zu Seinen Versuchen wandte Wallach das bei 99° schmelzende *Toluylendiamin* an. Es wurde in das von Tiemann (2) beschriebene *Monoacetyltoluylendiamin* vom Schmelzpunkt 159 bis 160° übergeführt, dieses, in mit Eis gekühlter Lösung in 2 Mol. Salzsäure, mit einer Auflösung von 1 Mol. salpetrigs. Natrium und dann mit einer alkalischen Lösung von 1 Mol. *Phenol* versetzt. Aus der klaren rothen Lösung scheiden Säuren gelbe Flocken aus, die durch wiederholtes Lösen in Alkalien und Ausfällen mit Säuren gereinigt werden. In krystallisirtem Zustande bildet der Körper goldgelbe bis rothgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 252 bis 253°. Er hat die Formel $C_6H_3(CH_3)$=[$-NHCOCH_3$, $-N=N-C_6H_4OH$], *Phenol-azo-acetylamidotoluol*. Durch Kochen mit 20 procentiger Salzsäure (auf 1 g Substanz etwa 20 ccm der Säure) wurde die Acetylgruppe abgespalten. Sobald eine rothe klare Lösung entstanden ist, wird das Kochen unterbrochen. Aus der erkalteten Flüssigkeit scheiden sich Krystalle eines *Chlorhydrats* aus, aus dessen wässeriger Lösung kohlens. Kalium das *Phenol-azo-p-amidotoluol* als hellgelben Niederschlag ausfällt, welcher aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt feine gelb-

(1) Vgl. Heumann und Wallach, Nomenclatur der Azoverbindungen, dieser JB. S. 573 f. — (2) JB. f. 1870, 767.

braune Nadeln vom Schmelzpunkt 172° darstellt. Den Beweis dafür, dafs dieser Verbindung die Constitutionsformel $C_6H_3 \equiv [-CH_{3[1]}, -N{=}NC_6H_4OH_{[3]}, -NH_{2[4]}]$ zukommt, hat Wallach in einem anderen Aufsatze geliefert (vgl. diesen JB. : technische Chemie, aus Ber. 1882, 2831). Es ist diefs wohl die erste bekannte *Amidoazoverbindung*, in der die NH_2-Gruppe zur Azogruppe in Metastellung ist. Eine Lösung dieser Verbindung in Säuren liefert mit einer Lösung von 1 Mol. salpetrigs. Natrium in der Kälte eine Diazoverbindung, welche in eine alkalische Phenollösung eingegossen wird. Die erhaltene rothgelbe Flüssigkeit läfst auf Säurezusatz eine neue, in Alkalien leicht lösliche Verbindung niederfallen, unzweifelhaft das *Toluol-disazophenol*, $C_6H_3(CH_3){=}[-N{=}N-C_6H_4OH]_2$. — Wird die obige *Acetylverbindung* des Phenol-azo-p-amidotoluols mit concentrirter Salzsäure einige Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt, so enthalten letztere neben einer festen, noch nicht näher untersuchten Ausscheidung eine Lösung von in Wasser sehr leicht löslichen *Chlorhydraten*, welche das Hauptproduct der Reaction bilden. Durch Versetzen der Lösung mit Ammoniak und Schütteln mit Luft nimmt sie zunächst eine tiefblaue Färbung an, allmählich setzen sich kupferglänzende Flocken eines blauen Farbstoffes ab, den Säuren in roth verwandeln. Aufser dem Farbstoff liefernden Körper, der nach Wallach vielleicht *p-Amidophenol* ist, enthielt die Lösung in den Röhren reichliche Mengen von *Toluylendiamin*. — Aufser den besprochenen Verbindungen des Phenols wurden auch einige entsprechende des *β-Naphtols* untersucht. *β-Naphtol-azo-acetamidotoluol*, $C_6H_3(CH_3){=}[-NHCOCH_3, -N{=}N C_{10}H_7OH]$, ist schön roth gefärbt und schmilzt bei 275 bis 276° (rein). Es ist nicht in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform. Wendet man *β-Naphtolsulfosäure* statt β-Naphtol an, so entsteht ein in Wasser leicht löslicher schöner *Farbstoff*, der dem *Ponceau* des Handels nahe kommt. — Statt durch die Acetylgruppe kann die eine Amidogruppe im *Toluylendiamin* auch durch die *Radicale* der *Phtalsäure* oder *Benzoësäure* beim Diazotiren geschützt werden. Man erhält dann ganz entsprechende Verbindungen wie aus

Monoacetyltoluylendiamin. Statt der Phenole können auch *Amine* zur Verwendung gelangen.

O. Wallach und E. Schulze (1) haben im Anschlusse an O. Wallach's vorstehende Abhandlung auch *Azo-* und *Disazoverbindungen* aus *m-Phenylendiamin* dargestellt. Zur Bereitung von *Monoacetylphenylendiamin* wurde 1 Mol. gewöhnliches (m-) Phenylendiamin mit 2 Mol. Eisessig zwei Stunden gekocht, das noch heiſse Product ausgegossen und nach dem Erkalten mit 1 Mol. Salzsäure vom spec. Gewicht 1,12 durchgerührt. Die erhaltenen Krystalle von *salzs. Monoacetyl-m-phenylendiamin*, $C_6H_4=[-NH_2, -NHCOCH_3].HCl$, sind in Wasser löslich. Sie schmelzen bei etwa 280°. Das mit 1 Mol. doppeltkohlens. Kaliums aus der wässerigen Lösung dieses Chlorhydrats abgeschiedene *Monoacetylphenylendiamin*, $C_6H_4=[-NH_2, -NHCOCH_3]$, wurde mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterblieb die Acetylbase als zu blätterigen Krystallen erstarrender, in Wasser sehr leicht löslicher Syrup. Aus demselben wurde das *Phenol-azo-acetyl-m-amidobenzol*, $C_6H_4=[-NH-COCH_3, -N=N-C_6H_4OH]$, genau so erhalten wie das Phenol-azo-acetylamidotoluol aus dem Monoacetyltoluylendiamin vom Schmelzpunkt 159 bis 160° (vgl. Wallach's vorstehende Abhandlung). Es schmilzt bei circa 208° und ist von ziegelrother Farbe. Das daraus durch kurzes Kochen mit 10 bis 12 Thln. 25 procentiger Salzsäure entstehende, nach dem Erkalten herauskrystallisirende salzs. Phenol-azo-amidobenzol liefert bei vorsichtigem Zerlegen in wässeriger Lösung mit kohlens. Alkali das freie *Phenol-azo-amidobenzol*, $C_6H_4=[-N=N-C_6H_4OH, -NH_2]$ als braungelbe Schuppen vom Schmelzpunkt 168°. Durch Diazotiren desselben und nachfolgende Combinirung mit Phenol in alkalischer Lösung wurde das *Benzol-disazo-phenol*, $C_6H_4=[-N=N-C_6H_4OH]_2$, als sehr dunkles Pulver erhalten, das in Natronlauge leicht löslich ist.

C. Gräbe und W. Mann (2) haben Lösungen des *Diazobenzols* in Salzsäure oder Schwefelsäure mit Schwefelwasser-

(1) Ber. 1882, 3020. — (2) Ber. 1882, 1683.

stoff als Gas oder als wässerige Lösung, oder besser mit Schwefelammoniumlösung behandelt. Um explosionsartige Zersetzungen zu vermeiden, wurde mit hineingelegten Eisstücken gekühlt. Zuerst entstanden immer röthlichgelbe Niederschläge, wohl ein Sulfür des Diazobenzols. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen sie sich in der Flüssigkeit unter Abscheidung von Stickstoff und einem gelblichen Oele, welches destillirt wurde. Aus dem flüssigen Destillate schied sich *Diphenyldisulfid* $(C_6H_5)_2S_2$ in Krystallen aus. Der flüssig gebliebene Theil war *Schwefelphenyl* (Siedepunkt 290 bis 292°), das noch Diphenyldisulfid enthielt; bei mehrstündigem Kochen konnte letzteres ganz in Schwefelphenyl umgewandelt werden. Ebenso wie Griefs erhielten Sie kein *Phenylmercaptan*. — *Diazotoluol* giebt bei gleicher Behandlung ähnliche Erscheinungen wie das Diazobenzol. — Versuche mit *α*- und *β-Naphtylamin* führten zu neuen, zum Theil stickstoffhaltigen krystallisirten Körpern.

P. Griefs (1) liefs *p-Diazobenzolmonosulfosäure*, $(C_6H_4SO_3N_2)$, auf *primäre aromatische Mono- und Diamidoverbindungen* einwirken. Mit *salzs. Anilin* (1 Mol.) in wässeriger Lösung und bei 24stündigem Stehen bilden sich drei Verbindungen, nämlich *Azoamidobenzolmonosulfosäure*, $C_{12}H_8(SO_3H)(NH_2)N_2$, *salzs. Diazobenzol* und *Sulfanilsäure*, $C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$. Erstere Verbindung fällt als gelblichweifser Niederschlag aus, die beiden anderen bleiben gelöst. Eine Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure schlägt das Diazobenzol als Perbromid aus dieser Lösung nieder; Kochen der Flüssigkeit zersetzt es hingegen in bekannter Weise unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Phenol. Das Entstehen der drei Körper stellen die Gleichungen dar : $C_6H_4SO_3N_2 + C_6H_5{-}NH_2 . HCl = C_6H_4(SO_3H)N{=}NC_6H_4{-}NH_2 + HCl$ und $C_6H_4SO_3N_2 + C_6H_5{-}NH_2 . HCl = C_6H_5N_2Cl + C_6H_4(SO_3H)NH_2$. Bei Anwendung von freiem *Anilin* (2) an Stelle des Chlorhydrats entsteht statt des Diazobenzolchlorhydrats eine äquivalente Menge *Diazoamidobenzol*. Die

(1) Ber. 1882, 2183. — (2) Vgl. Griefs (Diazophenylschwefelsäure gegen Anilin), JB. f. 1876, 718.

zweite der obigen Gleichungen ist also hierfür durch : $C_6H_4SO_3N_2 + 2\,C_6H_5NH_2 = C_6H_5N{=}NH{=}NC_6H_5 + C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$ zu ersetzen. Setzt man statt eines Moleküls zwei Moleküle Anilin zu (1), so färbt sich die Flüssigkeit sofort intensiv gelb, bald darauf beginnt das Diazoamidobenzol (mitunter das isomere *Amidoazobenzol* enthaltend) neben Azoamidobenzolsulfosäure sich auszuscheiden. Nach dem Abpressen können diese beiden Körper durch Aether getrennt werden, welcher die Sulfosäure ungelöst läfst. Die erhaltene *Azoamidobenzolmonosulfosäure (Azo-p-sulfoxylbenzolamidobenzol)*, $C_6H_4(SO_3H)_{[4]}N_{[1]}{=}N_{[1]}C_6H_4(NH_2)_{[4]}$, wird zur Reinigung in das aus Wasser in orangegelben Blättchen krystallisirende *Ammoniumsalz* übergeführt, welches umkrystallisirt und dann durch Salzsäure in kochend heifser Wasserlösung zerlegt wird. Die freie Säure bildet gelblichweifse, mikroskopische Nädelchen, fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform. Beim Erhitzen verkohlt sie, wobei schweflige Säure entweicht. Mit Zinn und Salzsäure erwärmt zerfällt sie unter Wasserstoffaufnahme in Sulfanilsäure und *p-Phenylendiamin*. Das *Baryumsalz* ($+ 6\,H_2O$) stellt rothgelbe, auch in kochendem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln dar. Wird die in Wasser vertheilte Azoamidobenzolsulfosäure längere Zeit mit salpetriger Säure behandelt, so geht sie in *Diazoazobenzolmonosulfosäure*, $C_6H_4SO_3N{=}NC_6H_4N{=}N$, über. Diese bildet hellgelbe mikroskopische, in neutralen Lösungsmitteln fast unlösliche, in Kalilauge ohne Veränderung lösliche, in höherer Temperatur unter Verpuffung sich zersetzende Nädelchen. Bei längerem Kochen mit Wasser liefert die Diazoazobenzolsulfosäure das in Wasser lösliche *Azo-p-sulfoxylbenzolphenol* (2). Bei langem Erhitzen mit verdünntem Alkohol wird sie nach der Gleichung : $C_6H_4SO_3N{=}NC_6H_4N{=}N + H_2 = C_6H_4(SO_3H)N{=}NC_6H_5 + N_2$ in Stickstoff und *Azobenzolmonosulfosäure* zersetzt, welche letztere mit der aus *Azobenzol* mit rauchender Schwefelsäure erhaltenen (3)

(1) Vgl. auch Gräfsler, JB. f. 1879, 1174. — (2) JB. f. 1878, 483 f. — (3) JB. f. 1864, 354; f. 1870, 749; vgl. Janovsky, dieser JB. : Azobenzolsulfosäuren.

identisch ist. *Azoamidobenzoldisulfosäure (Azosulfoxylbenzol-amidosulfoxylbenzol)*, $C_6H_4(SO_3H)N=NC_6H_3(NH_2)(SO_3H)$, entsteht, wenn eine Lösung von Azoamidobenzolmonosulfosäure in 4 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 100° erhitzt wird, bis Wasser keine feste Substanz mehr abscheidet. Man versetzt darauf mit der dreifachen Wassermenge und mit einer genügenden Menge starker Salzsäure, um die entstandene Disulfosäure vollständig auszufällen. Durch Lösen in wenig Wasser und nochmaliges Fällen mit Salzsäure wird sie rein erhalten. Sie stellt stark glänzende, violette Nadeln dar, sehr leicht in heifsem, ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich. Wolle und Seide werden von ihr, wie von der Monosulfosäure, schön gelb gefärbt. Mit Zinn und Salzsäure reducirt zerfällt sie in Sulfanilsäure und eine in Salzsäure leichter als diese lösliche Säure, wohl *Diamidobenzolsulfosäure*. Das neutrale *Baryumsalz* ($+7\ ^1/_2 H_2O$) der Azoamidobenzoldisulfosäure ist in heifsem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in rothgelben Nadeln. *Diazoazobenzoldisulfosäure* entsteht durch Behandlung der mit Wasser zu einem Brei verrührten Azoamidobenzoldisulfosäure mit gasförmiger salpetriger Säure bis zur Sättigung. Vermischt man die erhaltene Lösung mit absolutem Alkohol und setzt dann genügend Aether hinzu, so fällt die Diazoazobenzoldisulfosäure in schmutziggelben Nädelchen aus. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Verkohlung. Mit Alkohol gekocht geht sie in eine *Azobenzoldisulfosäure*, $C_6H_4(SO_3H)N=NC_6H_4(SO_3H)$, über, die in gelben, an der Luft zerfliefslichen, sternförmig gruppirten Nädelchen krystallisirt. Das nach dem Patente von F. Gräfsler (1) aus *Azoamidobenzol* und rauchender Schwefelsäure entstehende Gemisch von *Azoamidobenzolmono-* und *-disulfosäure* (vgl. R. Nietzki) (2), dessen Salze unter dem Namen *Säuregelb* bekannt sind, enthält die weiter oben besprochenen Säuren gleichen Namens, nicht aber Isomere derselben. — Mit *salzs. o-* und *m-Toluidin* reagirt die *p-Diazobenzolsulfosäure* qualitativ gleich, jedoch quantitativ mit salzs. o-Toluidin vorwiegend nach

(1) JB. f. 1879, 1174. — (2) JB. f. 1880, 578.

der zweiten, mit salzs. m-Toluidin hauptsächlich nach der ersten der nachfolgenden Gleichungen : $C_6H_4SO_3N_2 + C_7H_7(NH_2).HCl = HCl + C_6H_4(SO_3H)N{=}NC_7H_6(NH_2)$ *(Azoamidotoluol-p-benzolmonosulfosäure)* und $= C_7H_7N_2Cl$ *(salzs. Diazotoluol)* $+ C_6H_4(SO_3H)(NH_2)$ *(Sulfanilsäure).* Die *Azo-o-* und die *Azo-m-amidotoluol-p-benzolmonosulfosäure* stellen beide kleine, hellgelbe, in Wasser und Aether sehr schwer lösliche Nädelchen dar und zeigen auch sonst sehr große Uebereinstimmung mit der entsprechend dargestellten Azoamidobenzolsulfosäure. — Mit *salzs. p-Toluidin* verläuft die Umsetzung nur nach der zweiten Gleichung, unter Bildung von salzs. *p-Diazotoluidin (p-Diazotoluol)* und Sulfanilsäure; *Azo-p-amidotoluol-p-benzolmonosulfosäure* entstand nicht. — Mit *α-* und *β-Naphtylamin*, als Basen oder als *Chlorhydrate* angewandt, verbindet sich die *p-Diazobenzolmonosulfosäure*, in der Kälte wie in der Wärme, glatt zu den betreffenden Azoamidonaphtalin-p-benzolsulfosäuren *(Azobenzolnaphtylaminmonosulfosäuren* oder *Azo-p-sulfoxylbenzolamidonaphtaline).* Das *Kaliumsalz* $(+3H_2O)$ der *Azo-α-amidonaphtalin-p-benzolmonosulfosäure* (1) *(Azo-p-sulfoxylbenzol-α-amidonaphtalin)*, $C_6H_4(SO_3H)_{[4]}N_{[1]}{=}N_{[1]}{-}C_{10}H_6(NH_2)_{[4]}$, krystallisirt in braungelben, sehr leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser löslichen Blättchen. Das neutrale *Baryumsalz* $(+3H_2O)$ stellt braune, selbst in heißem Wasser nur schwer lösliche Nädelchen dar. *Azo-β-amidonaphtalin-p-benzolmonosulfosäure (Azo-p-sulfoxylbenzol-β-amidonaphtalin)*, $C_6H_4(SO_3H)_{[4]}N_{[1]}{=}N_{[1]}C_{10}H_6(NH_2)_{[2]}$, wird genau analog dem isomeren α-Naphtylaminderivat dargestellt. Durch Versetzen der heißen wässerigen Lösung des durch Umkrystallisiren aus Wasser völlig gereinigten Kaliumsalzes mit Salzsäure wird die Säure in gelbrothen, in kochendem Wasser sehr schwer löslichen Nädelchen oder Wärzchen erhalten. Sie ist unterschiedlich vom isomeren α-Naphtylaminderivat in heißem Alkohol sehr leicht löslich. Beim Erhitzen verkohlt sie, anscheinend unter Entstehen von *β-Naphtylamin*. Das *Kaliumsalz* $(+7^1/_2H_2O)$ krystallisirt in gelbrothen, goldglänzenden Blättchen, die leicht in heißem, schwer

(1) Vgl. Grieſs, JB. f. 1879, 464.

in kaltem Wasser löslich sind. Die beiden isomeren Azoamidonaphtalinbenzol-p-sulfosäuren geben beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure unter Aufnahme von je 4 Atomen Wasserstoff Sulfanilsäure und je ein *Diamidonaphtalin*, $C_{10}H_6(NH_2)_2$. Das Diamidonaphtalin aus Azo-α-amidonaphtalin-p-benzolsulfosäure ist in heifsem Wasser ziemlich schwer löslich und schmilzt bei 120°. Verdünnte neutrale Lösungen seines *Chlorhydrats* werden durch Eisenchlorid zunächst grün, dann gelb gefärbt; bald nachher fällt ein brauner Niederschlag aus, der viele feine Nädelchen von *α-Naphtochinon* enthält. In stark salzs. Lösung treten die Färbungen nicht ein, sondern das Ganze erstarrt bald zu einem hellgelben Krystallbrei von α-Naphtochinon. Griefs hält dieses Diamidonaphtalin für identisch mit dem von Perkin (1) aus *Azo-α-amidonaphtalin* und mit dem von Liebermann und Dittler (2) aus Ihrem *α-Amidonitronaphtalin* dargestellten, da sie alle drei mit Eisenchlorid in α-Naphtochinon übergehen. Das Diamidonaphtalin aus Azo-β-amidonaphtalin-p-benzolsulfosäure ist in heifsem Wasser schwerer löslich als die Base aus der α-Säure. Es schmilzt bei 95°. Eisenchlorid giebt mit den Lösungen des *Chlorhydrats* ähnliche Farbenerscheinungen wie bei der Base aus der α-Säure. Ein Naphtochinon konnte dabei nicht gewonnen werden. Den vier bekannten Diamidonaphtalinen schreibt Griefs die folgenden Constitutionen zu. In den bei 120 resp. 95° schmelzenden aus Azo-α- und -β-amidonaphtalin-p-benzolsulfosäure stehen beide NH_2-Gruppen in nur einem Benzolkerne und zwar an den Stellen 1 und 4, beziehungsweise 1 und 2. In dem bei 189° schmelzenden *α-Diamidonaphtalin* de Aguiar's (3) aus sogenanntem *α-Dinitronaphtalin* und in dem bei 66° schmelzenden *β-Diamidonaphtalin* (vgl. de Aguiar) aus sogenanntem *β-Dinitronaphtalin* sind die Amidogruppen in beiden Benzolkernen und zwar in den Stellungen 1 und 4 resp. 1 und 1 enthalten. — Die *p-Diazobenzolmonosulfosäure* verbindet sich

(1) JB. f. 1865, 433 f. — (2) JB. f. 1873, 715; f. 1874, 759. — (3) JB. f. 1874, 762; vgl. auch Zinin *(Seminaphtalidin)*, Berzelius' JB. 25, 540 f.; JB. f. 1852, 646.

auch mit den *Monosulfosäuren* des α- und *β-Naphtylamins* glatt zu den betreffenden *Azoamidonaphtalinsulfo-p-benzolsulfosäuren.* Trägt man in eine Lösung von *α-Amidonaphtalinmonosulfosäure* (Piria's (1) *Naphtionsäure*) in verdünnter Kalilauge eine äquivalente Menge p-Diazobenzolsulfosäure ein, säuert nach kurzer Zeit mit Essigsäure stark an, erhitzt zum Kochen und versetzt mit Chlorbaryum, so fällt das saure Baryumsalz der *Azo-α-amidonaphtalinsulfo-p-benzolsulfosäure*, $C_6H_4(SO_3H)N{=}\alpha NC_{10}H_5(SO_3H)(NH_2)$, als rothbrauner Niederschlag aus, welcher mit der genau entsprechenden Menge Schwefelsäure zerlegt wird. Das eingedampfte Filtrat hinterläfst die neue Säure als gelbrothe, schwach krystallinische, schon in kaltem Wasser und in Alkohol sehr leicht, in Aether nicht lösliche Masse. Salzsäure fällt sie aus ihrer concentrirten Lösung in Wasser. Die Säure färbt Wolle und Seide schön orange. Das *saure Baryumsalz* ($+ 8 H_2O$) bildet violettbraune, selbst in kochendem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln. Das *neutrale Baryumsalz* ($+ 7^1/_2 H_2O$) krystallisirt in dunkelrothen, in kochendem Wasser sehr leicht löslichen, beim Erkalten fast vollständig heraus krystallisirenden Nadeln oder Blättchen. Die Säure liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure Sulfanilsäure und *Diamidonaphtalinmonosulfosäure*, von denen die letztere in heifsem Wasser viel schwerer löslich ist als die erstere. Sie krystallisirt daraus in grauen, in Alkohol so gut wie unlöslichen Nadeln oder Blättchen. — Auch die Einwirkung der *p-Diazobenzolmonosulfosäure* auf die wässerigen Lösungen der Chlorhydrate der drei Phenylendiamine wurde untersucht. Bei Anwendung von *o-* und *p-Phenylendiamin* trat sofort lebhafte Stickstoffentwicklung ein. Beim späteren Verdampfen der Lösung hinterblieb im ersteren Falle eine braune, in Alkohol und Aether unlösliche gummiartige Masse, etwas Sulfanilsäure und ferner das in Aether leicht lösliche *Azimidobenzol*, $C_6H_4{=}N_2{=}NH$, (Schmelzpunkt gegen 100°) Ladenburg's (2), bei Anwendung von p-Phenylendiamin dagegen

(1) JB. f. 1850, 501; vgl. JB. f. 1874, 719; f. 1876, 676. — (2) JB. f. 1876, 722 *(Amidoazophenylen).*

nur jene gummiartige Masse. Mit salzs. *m-Phenylendiamin* verbindet sich die p-Diazobenzolsulfosäure unter Freiwerden von Salzsäure zu *Azo-m-phenylendiamin-p-benzolmonosulfosäure*, $C_6H_4(SO_3H)N{=}NC_6H_3(NH_2)_2$, identisch mit O. N. Witt's (1) *Chrysoïdinmonosulfosäure*. Behandelt man die Säure mit Zinn und Salzsäure, so zerfällt sie unter Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff in Sulfanilsäure und *Triamidobenzol*, $C_6H_3(NH_2)_3$. Dieses krystallisirt blätterig, ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Es ist identisch mit dem von Griefs früher neben Anilin bei der Reduction des *Chrysoïdins* erhaltenen (vgl. auch O. N. Witt) (2) und dem von Salkowski (3) aus einem *Dinitroanilin* gewonnenen Triamidobenzol (2. 3. 5). — Auch das Verhalten der isomeren *Diamidobenzoësäuren* gegen *p-Diazobenzolmonosulfosäure* wurde untersucht. Die α-Diamidobenzoësäure, $C_6H_3{\equiv}[COOH_{[1]}, NH_{2[2]}, NH_{2[5]}]$, enthält die NH_2-Gruppen in Parastellung zu einander, die *β-Säure*, $C_6H_3{\equiv}[COOH_{[1]}, NH_{2[3]}, NH_{2[4]}]$, und die γ-Säure, $C_6H_3{\equiv}[COOH_{[1]}, NH_{2[2]}, NH_{2[3]}]$ in o-Stellung, die δ-Säure, $C_6H_3{\equiv}[COOH_{[1]}, NH_{2[3]}, NH_{2[5]}]$ in m-Stellung. Diese Säuren verhalten sich gegen p-Diazobenzolsulfosäure ganz analog wie die Phenylendiamine mit denselben Stellungen der Amidogruppen zu einander. Die Stellung der Carboxylgruppe ist ohne Einflufs. Die p-Diazobenzolsulfosäure wird von einer kalten wässerigen Lösung der äquivalenten Menge salzs. *α-Diamidobenzoësäure* unter Stickstoffentwicklung rasch aufgenommen; beim Eindampfen hinterbleibt eine braune, gummiartige Masse. Auch bei gleicher Anwendung von salzs. *β-Diamidobenzoësäure* geht zunächst die p-Diazobenzolsulfosäure unter Stickstoffentwicklung in Lösung, doch scheidet sich aus der Lösung bei einigem Stehen eine krystallinische Mischung von *β-Azimidobenzoësäure*, $C_6H_3{\equiv}[-COOH_{[1]}, -N_{[3]}-NH-N_{[4]}-]$, und Sulfanilsäure in reichlicher Menge aus, von denen die

(1) JB. f. 1877, 490. — (2) Daselbst. — (3) In der JB. f. 1874, 723 citirten Abhandlung.

erstere in Wasser viel schwerer löslich ist. Ihre Bildung drückt die Gleichung : $C_6H_4SO_3N_2 + C_6H_3(COOH)(NH_2)_2 = C_6H_3\equiv$ [$-COOH, -N-NH-N-$] $+ C_6H_4(SO_3H)(NH_2)$ aus. Aufser diesen beiden Säuren entsteht noch eine dritte, welche in der Mutterlauge gelöst bleibt. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich und hinterbleibt beim Verdampfen desselben als braune zähe Masse. Die salzs. *γ-Diamidobenzoësäure* verhält sich gegen p-Diazobenzolsulfosäure genau der β-Säure gleich, nur entsteht natürlich statt der β- die *γ-Azimidobenzoësäure,* $C_6H_3\equiv[-COOH_{[1]}, -N_{[3]}-NH-N_{[4]}-]$, in entsprechender Menge. Die *δ-Diamidobenzoësäure* vereinigt sich, in freiem Zustande oder als Chlorhydrat angewandt, mit der p-Diazobenzolsulfosäure in der beschriebenen Weise zusammengebracht, direct damit zu *Azo-δ-diamidobenzoësäure-p-benzolmonosulfosäure (Azo-p-sulfoxylbenzol-δ-diamidocarboxylbenzol)*, $C_6H_4(SO_3H)_{[4]}N_{[1]}=N_{[2]}C_6H_2(COOH_{[1]}, NH_{2[3]}, NH_{2[5]})$, die sich bei einigem Stehen der Flüssigkeit in braunrothen Nadeln oder kleinen Blättchen abscheidet. Sie wird in verdünnter, kalter Kalilauge gelöst, mit Salzsäure wieder ausgefällt. Sie ist sehr unbeständig; schon beim Erhitzen mit Wasser zum Kochen wird sie unter Zersetzung in eine braune amorphe Substanz verwandelt. Durch Zinn und starke Salzsäure wird sie unter Wasserstoffaufnahme in Sulfanilsäure und eine neue *Triamidobenzoësäure,* $C_6H_2\equiv[-COOH_{[1]}, -NH_{2[2]}, -NH_{2[3]}, -NH_{2[5]}]$, gespalten. Letztere ist in heifsem Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in farblosen Warzen. Sie ist in heifsem Alkohol sehr wenig, in Aether nicht löslich. Beim Stehen ihrer Wasserlösung scheidet diese nach und nach eine braune amorphe *Säure* ab, rascher beim Versetzen mit Eisenchlorid. Bei der Destillation verkohlt die Triamidobenzoësäure fast total; nebenbei scheint etwas Triamidobenzol zu entstehen. Das *schwefels. Salz* dieser Triamidobenzoësäure, $C_6H_2(NH_2)_3(COOH).H_2SO_4$, kleine weifse Nädelchen, ist selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol unlöslich.

P. Griefs (1) weist auf das Irrige der Ansicht hin, dafs *amidirte* oder *hydroxylirte Benzolsubstitutionsderivate*, in welchen das zu der Amido- oder Hydroxylgruppe in Parastellung befindliche Wasserstoffatom anderweitig vertreten ist, nicht fähig seien, sich mit *Diazo*verbindungen zu vereinigen. Die *p-Oxybenzoësäure* verhält sich nämlich gegenüber der *p-Diazobenzolmonosulfosäure* genau ebenso wie die Salicylsäure und die m-Oxybenzoësäure. Sie verbindet sich damit geradeauf zu *Azo-p-sulfoxylbenzol-p-oxybenzoësäure*, $C_6H_4(SO_3H)_{[4]}N_{[1]}=NC_6H_3(OH)_{[4]}(COOH)_{[1]}$, welche in hellgelben Blättchen krystallisirt, leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser löslich ist und sehr der mit Salicylsäure erhaltenen Verbindung ähnelt.

A. Sarauw (2) hat die Einwirkung von *Phosgen* auf *Diazoamidoverbindungen* weiter (3) studirt. *Diazobenzol-m-amidobenzoësäure* wurde durch Vermischen einer wässerigen Lösung von salpeters. Diazobenzoësäure mit 2 Mol. Anilin dargestellt, nach der Methode von P. Griefs (4) zur Darstellung der Diazoamidokörper. In eine in der Kälte bereitete Lösung von Phosgen in Benzol wurde die berechnete Menge (2 Mol.) Diazobenzol-m-amidobenzoësäure in Pulverform eingetragen, nach einigem Stehen das Benzol abgesaugt und der Rückstand mit Wasser zersetzt. Dieses löst dabei Phenol und Oxybenzoësäure (Schmelzpunkt 199°). Der Rückstand lieferte kein definirbares Product. — Als *m-Amidobenzoësäure* mit Phosgenlösung in Benzol behandelt, nach längerem Stehen das Benzol abgesaugt und der weifse Rückstand mit Wasser ausgezogen wurde, ging salzs. Amidobenzoësäure in Lösung; der Rückstand zeigte das Verhalten, die Eigenschaften und die Zusammensetzung der von Griefs (5) aus *Uramidobenzoësäure (Oxybenzuraminsäure)* erhaltenen *Harnstoffbenzoësäure (Carbonyl-m-amidobenzoësäure)*. — Beim Einleiten von *Chlorkohlenoxydgas* in eine Benzollösung von 10 g *Diazobenzol-p-bromanilid* (aus salpeters. *p-Bromdiazobenzol* und 2 Mol. *Anilin* dargestellt) erstarrte das Ganze zu

(1) Ber. 1882, 2190 (1). — (2) Ber. 1882, 42. — (3) Vgl. JB. f. 1881, 483. — (4) JB. f. 1866, 443 f. — (5) JB. f. 1868, 710 (1); f. 1874, 807.

einem Brei, welcher nach Absaugen des Benzols mit Wasser in der Wärme zersetzt wurde. Der wässerigen Lösung entzog Aether Phenol. Der Rückstand enthielt kein *Carbanilid*, aber W. Otto's (1) *Dibromcarbanilid (Dibromdiphenylcarbamid)*. Der mit Wasser zersetzte Körper war wahrscheinlich ein *Harnstoff* der Formel $CO=[-N=(-C_6H_4Br, -N_2C_6H_5)]_2$ gewesen. Das Dibromcarbanilid wurde auch direct durch Einleiten von Phosgen in eine Chloroformlösung von *p-Bromanilin* dargestellt. — In der Diazoamidobenzoësäure ist die Imidgruppe dem Carbonylbenzolrest, im Diazobenzol p-bromanilid dem Bromphenylrest benachbart. Wahrscheinlich ist allgemein in den gemischten Diazoamidokörpern die Imidgruppe mit dem negativeren aromatischen Reste verbunden (2). — Die *Phenolreaction* mit Bromwasser ist empfindlicher als die mit Eisenchlorid.

P. Griefs (3) bespricht die Constitution der *Azimidoverbindungen*, worunter Er die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf *Orthodiamidoverbindungen* erhaltenen Körper (4) versteht. Für die Richtigkeit Seiner Formeln bringt Er folgende Beweise bei. Die β- und die δ-*Nitrouramidobenzoësäure* gehen beide beim Kochen mit concentrirter Kalilauge, unter Entstehen von Kohlensäure und Ammoniak, in β-*Azimidobenzoësäure* über, woraus sich die Constitution der letzteren zu $C_6H_3\equiv[-CO_2H_{[1]}, -N_{[3]}-NH-N_{[4]}-]$ ergiebt. Die aus obigen Nitrosäuren mit Zinn und Salzsäure entstehenden β- und δ-*Amidouramidobenzoësäuren* liefern in sehr verdünnter salzs. Lösung mit salpetrigsaurem Kalium beide die β-*Azimidouramidobenzoësäure*, $C_6H_3\equiv[-CO_2H_{[1]}, =(-N_{[3]}-N_{[4]}-)=N-CO-NH_2]$. — Die *Dinitrouramidobenzoësäuren*, aus welchen die Nitrouramidobenzoësäuren beim Kochen mit verdünntem wässerigem Ammoniak entstehen, haben nach der Ansicht von Griefs die Formel $C_6H_3\equiv[-CO_2H, -(N-NO_2)-CO-NH_2, -NO_2]$. Die Städel'sche (5) Auffassung obiger Dinitro-

(1) JB. f. 1869, 667. — (2) Vgl. JB. f. 1881, 483. — (3) Ber. 1882, 1878. — (4) Vgl. Hofmann, JB. f. 1860, 351 f.; Griefs, JB. f. 1869, 655; f. 1872, 729; Ladenburg, JB. f. 1876, 721 f.; Rudolph, JB. f. 1879, 416. — (5) In der JB. f. 1881, 521 citirten Abhandlung (S. 904 (1)).

säuren als salpeters. Salze von Mononitroderivaten ist unhaltbar, weil jene mit Basen Salze geben, aus denen sie durch Säuren wieder abgeschieden werden. — Die β-Azimidouramidobenzoësäure bildet weiſse, mikroskopische, in Wasser fast unlösliche Nädelchen. Kochendes Wasser zersetzt sie in β-Azimidobenzoësäure und Kohlensäure. — Die *γ-Nitrouramidobenzoësäure*, $C_6H_3\equiv[-CO_2H_{[1]}, -NO_{2[2]}, -NH-CO-NH_{2[3]}]$, liefert unter den bei der β- und δ-Verbindung eingehaltenen Bedingungen *γ-Azimidobenzoësäure* resp. *γ-Azimidouramidobenzoësäure*. Die α- und *ε-Nitrouramidobenzoësäure*, $C_6H_3\equiv[-CO_2H_{[1]}, -NH-CO-NH_{2[3]}, -NO_{2[6]}]$ und $C_6H_3\equiv[-CO_2H_{[1]}, -NH-CO-NH_{2[2]}, -NO_{2[5]}]$ dagegen liefern Umsetzungsproducte von ganz anderer Constitution.

S. Scichilone (1) hat *Orcendiazo-o-toluidin (Orcindiazotoluol)*, $C_9H_9-N=N-C_6H_2\equiv[OH, OH, CH_3]$ (2), dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung von 45 g salpetrigs. Kalium in 3 l Wasser mit einer Lösung von 30 g *salpeters. o-Toluidin* und 30 g *Orcin* in $1^1/_2$ l Wasser gemischt. Es fällt ein rother Niederschlag aus, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rothbraune Krystalle vom Schmelzpunkt 203 bis 206° darstellt. Die völlige Reinigung schlug fehl, da der Körper beim Kochen mit Alkohol, Aether, Essigsäure, Chloroform, Benzol unter Bildung eines rothen Harzes zersetzt wird. Aehnlich verhalten sich die Combinationsproducte von *Phenol* mit *m-Toluidin*, von *Orcin* mit *p-Toluidin, Anilin* u. s. w.

P. Alexejew (3) erwähnt, daſs das *Azobenzol* nicht monoklin, sondern nach Jeremejew (4) und Armaschewsky (5) rhombisch krystallisirt, wie das Azoxybenzol (6) und das m-Azotoluol (7).

(1) Gazz. chim. ital. **12**, 223. — (2) Muſs heiſsen : $C_7H_7-N=NC_6H_2\equiv[OH, -OH, -CH_3]$ *(B. l)*. — (3) Ber. 1882, 1574 (Ausz.); Chem. Centr. 1882, 761 (Ausz.), hier steht Alexejeff; Bull. soc. chim. [2] **38**, 552 (Corresp.), hier steht Alexeeff. — (4) Oder Jeremjejeff oder Eremeeff. — (5) Oder Armasevsky. — (6) Vgl. Bodewig, JB. f. 1879, 465. — (7) JB. f. 1881, 489.

O. Wallach (1) beobachtete, dafs beim Kochen von freiem oder besser *salzs. p-Amidoazobenzol* mit mehreren Theilen Eisessig die Farbe der anfangs rothbraunen Lösung nach einigen Stunden in ein tiefes Blauviolett umschlug. Das p-Amidoazobenzol (es ist das gewöhnliche Amidoazobenzol) verliert dabei Ammoniak und es entsteht eine neue *Farbbase*, welche durch Ammoniak als körnige, in ihren Eigenschaften sehr den *Indulinbasen* (Azodiphenylblau) ähnelnde Masse gefällt wird. Schneller erfolgt die Umwandlung des Amidoazobenzols, wenn gleichzeitig 1 Mol. eines *Phenols* zugegen ist. Werden 3 Thle. salzs. p-Amidoazobenzol mit 1 Thl. *β-Naphtol* und 3 bis 4 Thln. Eisessig gekocht, so nimmt die Lösung bald eine sehr schön blaue Farbe an, mit *Phenol* statt des β-Naphtols eine violette. *Chrysoïdin* verhält sich ganz wie Amidoazobenzol.

J. V. Janovsky (2) bespricht abermals (3) die durch directe Sulfurirung des *Azobenzols* entstehenden *Sulfosäuren*. Die Griefs'sche (4) *Azobenzolmonosulfosäure* liefert, mit Zinn und Salzsäure behandelt, glatt salzs. Anilin und *Amidobenzol-p-sulfosäure (Sulfanilsäure)*. Jene ist also $C_6H_5N=N_{[1]}C_6H_4-SO_3H_{[4]}$, *Azobenzol-p-monosulfosäure*, wie auch Laar (5) auf anderem Wege fand. Das *Chlorid* wurde von O. Weigel dargestellt. Es bildet grofse monokline, orangerothe, nur theilweise unzersetzt sublimirbare Nadeln von der Formel $C_6H_5N=N_{[1]}C_6H_4-SO_2Cl_{[4]}$ und dem Schmelzp. 82°. — Durch halbstündige Behandlung von 1 Thl. Azobenzol mit 4 Thln. krystallisirter Pyroschwefelsäure bei 150 bis 160° entstehen hauptsächlich zwei Säuren (α- und β-), in geringer Menge noch eine dritte (γ); alle drei enthalten zwei Sulfogruppen. Die eine (6), in Wasser leicht lösliche, (Limpricht's (7) *α-Azobenzoldisulfosäure*) krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten in

(1) Ber. 1882, 2829, (2). — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **85**, 762; Ber. 1882, 2575. — (3) JB. f. 1881, 486 f. — (4) JB. f. 1864, 354; f. 1870, 749. — (5) S. 1932 in der JB. f. 1881, 873 citirten Abhandlung. — (6) Es ist die schon im vorigen Jahre von Laar und von Janovsky besprochene Azobenzoldisulfosäure. — (7) JB. f. 1881, 871. Nach Limpricht enthält die α-Säure nach dem Trocknen über Schwefelsäure 1 Mol. Krystallwasser.

rubinrothen großen Nadeln von der Zusammensetzung $C_{12}H_8N_2(SO_3H)_2 . 3 H_2O$; sonst bildet sie büschelförmig gruppirte, orangerothe Krystalle mit nur 2 Mol. Krystallwasser. Die α-Säure, Laar's (1) *Azophenyldi-p-sulfosäure,* liefert bei der Reduction (vgl. Laar) nur Sulfanilsäure, enthält also wohl beide Sulfogruppen in zwei Kernen vertheilt in Parastellung : $SO_3H_{[4]}-C_6H_4N_{[1]}=N_{[1]}C_6H_4-SO_3H_{[4]}$. Die Salze der α-Säure sind in Wasser schwerer löslich als die der zwei anderen. Durch fractionirte Krystallisation der Baryum-, Kalium- oder Bleisalze kann die Trennung der Säuren erfolgen. Man kann auch aus der möglichst concentrirten Lösung der Säuren die in Salzsäure schwer lösliche β-Säure durch rauchende Salzsäure ausfällen. Das *Chlorid* der α-Azobenzoldisulfosäure, welche Janovsky *Azobenzoldi-p-sulfosäure* nennt, wurde von O. Weigl untersucht. Es schmilzt nicht, wie Limpricht und Laar (a. a. O.) angaben, bei 220 bis 222°, sondern bei 170°. Aus Aether krystallisirt es in pyramidalen Formen, aus Benzol in langen, rubinrothen Nadeln, während Limpricht aus beiden Lösungsmitteln kurze breite Nadeln von braunrother Farbe, Laar aus Benzol rothe lanzettförmige Blättchen erhielt. — Die *β-Azobenzoldisulfosäure* krystallisirt aus Wasser in breiten Blättern (+ $5 H_2O$). Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure scheint daraus *Amidobenzol-m-sulfosäure* (2) zu entstehen. Das Product ist leichter löslich als die Sulfanilsäure, liefert mit Brom in verdünnter Lösung kein Tribromanilin, aber beim Schmelzen mit Kali Resorcin. Die β-Azobenzoldisulfosäure ist demnach wohl $SO_3H_{[3]}-C_6H_4N_{[1]}=N_{[1]}C_6H_4-SO_3H_{[3]}$, *Azobenzoldi-m-sulfosäure.* Ihr *Chlorid* krystallisirt aus Aether in Nadeln, aus Chloroform in breiteren Prismen; es schmilzt in nicht ganz reinem Zustande bei 143°. — Die *γ-Azobenzoldisulfosäure* wird aus den sauren Mutterlaugen der beiden anderen abgeschieden. Sie giebt bei der Reduction Anilin und eine *Amidobenzoldisulfosäure,* welche beim Diazotiren

(1) JB. f. 1879, 746; f. 1881, 873. — (2) Identisch mit der α-Amidobenzolsulfosäure (vgl. Limpricht und Berndsen, JB. f. 1875, 634) aus α-Nitrobenzolsulfosäure (m-Nitrobenzolsulfosäure).

u. s. w. m-Benzoldisulfosäure liefert. Die Formel der Amidosäure aus der γ-Säure ist demnach $C_6H_3\equiv[-NH_{2[1]}, -SO_3H_{[2]}, -SO_3H_{[4]}]$ und die der γ-Azobenzoldisulfosäure selbst $C_6H_5N=N_{[1]}C_6H_3=[-SO_3H_{[2]}, -SO_3H_{[4]}]$. Die γ-Azobenzoldisulfosäure entsteht, wie die α-Säure, auch bei weiterer Sulfurirung der Azobenzol-p-sulfosäure (Azophenyl-p-sulfosäure).

J. V. Janovsky (1) erhielt durch Schmelzen der *Azobenzol-p-monosulfosäure* mit Cyankalium ein öliges braunes Destillat, das *Nitril* einer *Azobenzolmonocarbonsäure*, welche letztere durch Verseifen als eine aus Aether in Blättern krystallisirende Säure erhalten wird.

J. V. Janovsky (2) hat in Gemeinschaft mit C. Hornoch *Nitroderivate* der *Azobenzol-p-monosulfosäure* (3) dargestellt. Je nach der Concentration der angewandten Salpetersäure erhielten Sie bei der Nitrirung der Azobenzol-p-sulfosäure zwei Mononitrosäuren, eine Dinitrosäure und eine Trinitrosäure. Erhitzt man 15 Minuten lang mit der 10- bis 12fachen Menge Salpetersäure von 1,41 spec. Gewicht zum Sieden, so entstehen vorwiegend zwei Mononitrosäuren. Die eine, welche Janovsky α- oder *A-Mononitroazobenzol-p-monosulfosäure*, $C_6H_4(NO_2)-N=N-C_6H_4SO_3H$, nennt, ist in Wasser schwer, in verdünnter Salpetersäure leichter löslich. Es zeigt goldgelbe rhombische Blätter. Die Salze sind fast farblos. Die aus ihr entstehende *Amidoazobenzol-p-monosulfosäure* krystallisirt in blaſsgelben monoklinen Blättern, ihr *Kaliumsalz* in rhombischen Tafeln. Die A-Mononitrosäure entsteht nur in geringer Menge. Die zweite, das Hauptproduct bildende, in Wasser leicht lösliche Mononitrosäure, die β- oder *B-Mononitroazobenzol-p-monosulfosäure*, wird in sehr zerflieſslichen Krystallen erhalten. Die daraus entstehende *Amidoazobenzolmonosulfosäure* stimmt mit der aus Diazoverbindungen dargestellten *(Anilingelb)* nicht überein, sondern ist isomer damit; sie ist

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **85**, 773. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **85**, 772; (2. Abth.) **86**, 238; Ber. 1882, 2578. — (3) Die Grieſs'sche Azobenzolmonosulfosäure, JB. f. 1870, 749; vgl. Janovsky, diesen JB. S. 596 (Azobenzol gegen Schwefelsäure).

keine Paraverbindung. Bei völliger Zerlegung liefert die B-Mononitrosäure Sulfanilsäure und anscheinend m-(α-)*Phenylendiamin*, sie ist also wohl : $NO_{2[3]}-C_6H_4N_{[1]}=N_{[1]}C_6H_4-SO_3H_{[4]}$. Die Mutterlauge der B-Säure scheidet tief gelbrothe Salze aus, wohl einer dritten Mononitroazobenzol-p-sulfosäure zugehörig. Für die B-Säure sind das in orangerothen, rhombischen Tafeln krystallisirende *Kaliumsalz* und das in orangegelben, brillantglänzenden Nadeln aus Wasser krystallisirende *Bleisalz*, beide wasserfrei, charakteristisch. Das *Baryumsalz* ($+ 6 H_2O$) ist besonders zur Reinigung der B-Säure geeignet. — Wendet man eine Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,45 an, so entsteht nur eine einzige *Dinitroazobenzol-p-monosulfosäure*, $C_{12}H_7(NO_2)_2-N_2-SO_3H$, die in Wasser leicht löslich, orangegelb und sehr hygroskopisch ist. Ihr *Kaliumsalz* detonirt heftig beim Erhitzen, ist gelb und schwerer löslich als das der B-Mononitrosäure. Auch das *Silbersalz* ist explosiv. Die A- und die B-Mononitrosäure scheinen nach Vorstehendem schliefslich beide nur diese Dinitrosäure zu geben. Bei gänzlicher Zerlegung liefert die letztere Sulfanilsäure und ein noch unbekanntes *Triamidobenzol*, ihre Formel ist also : $C_6H_3(NO_2)_2N=N_{[1]}-C_6H_4-SO_3H_{[4]}$. — Bei Anwendung einer Salpetersäure von 1,48 bis 1,51 spec. Gewicht entsteht eine *Trinitroazobenzolmonosulfosäure*, $C_{12}H_6(NO_2)_3-N_2-SO_3H$, die in mikroskopischen Blättern krystallisirt und deren *Salze* sehr explosiv sind. Die Constitution dieser Säure ist noch unbekannt.

H. Klinger (1) berichtete über Unsicherheit der Resultate bei der Darstellung von *Azoxybenzol* nach den Methoden von Rasenack (2) und von Schmidt und Schultz (3). Gute Resultate erhält man, wenn man 10 Thle. Natrium in 250 Thln. Methylalkohol löst, 30 Thle. reines *Nitrobenzol* zusetzt und 5 bis 6 Stunden auf dem Wasserbade kocht. Nach dem Abdestilliren des Methylalkohols hinterbleibt eine hellgelbe Masse, welche mit Wasser ein zu einem Krystallkuchen erstarrendes Oel liefert, das nach einmaligem Umkrystallisiren reines Azoxy-

(1) Ber. 1882, 865; Monit. scientif. [3] **12**, 661 (Ausz.). — (2) JB. f. 1872, 667. — (3) S. 328 der JB. f. 1881, 471 citirten Abhandlung.

benzol ist. Dieses entsteht nach der Gleichung: $4 C_6H_5NO_2 + 3 CH_3ONa = 2(C_6H_5N)_2O + 3 HCO_2Na + 3 H_2O$, fast quantitativ. — *p-* und *o-Nitrotoluol* liefern mit *Natriummethylat* nicht die *Azoxytoluole*, sondern rothe, amorphe, indifferente Substanzen und Säuren. — *m-Dinitrobenzol* reagirt auch glatt mit Natriummethylat. Es entsteht dabei eine amorphe gelbe Substanz. — Alkoholisches *Natriumäthylat* (1 Thl. Na, 200 Thle. Alkohol) lieferte mit Nitrobenzol (1 bis 6 Thle.) in der Kälte sehr rasch eine dunkle Flüssigkeit, die nach einigen Stunden schwarze Natriumsalze abschied, während wenig Azo- und Azoxybenzol neben Nitrobenzol und braunen Stoffen gelöst blieben. Mit dem Moleküle der *Alkohole* scheint die Heftigkeit der Reaction ihrer Alkoholate mit *Nitrokörpern* zuzunehmen. *Natriumamylat* reagirt sehr heftig mit Nitrobenzol, die ganze Masse wird plötzlich fest.

N. Moltschanowsky (1) findet die von Schultz und Schmidt (2) angewandten Veränderungen an der Zinin'schen (3) Methode zur Darstellung des *Azoxybenzols* nachtheilig für die Ausbeute. Am besten ist die Methode von Alexejew (4), Reduction von Nitrobenzol mit Natriumamalgam. Bei weiterer Reduction wurden aus dem Azoxybenzol auch gute Ausbeuten an *Hydrazobenzol* erhalten, doch geht man zu des letzteren Darstellung am besten direct vom Nitrobenzol aus. 100 Thle. bei 16° gesättigter Lösungen der einzelnen Körper in absolutem Alkohol enthalten 17,5 Thle. Azoxybenzol, 8,5 Thle. *Azobenzol* und 5 Thle. Hydrazobenzol.

S. Scichilone (5) berichtet über die Darstellung des *Oxyazobenzols* und über einige Derivate desselben. Bei der Darstellung des Oxyazobenzols nach Mazzara's (6) Methode

(1) Ber. 1882, 1575 (Ausz.); Chem. Centr. 1882, 761 (Ausz.), hier steht Molcanowsky; Bull. soc. chim. [2] **38**, 551 (Corresp.). — (2) JB. f. 1879, 462; vgl. auch die JB. f. 1881, 471 (1) citirte ausführliche Abhandlung von G. Schultz. — (3) J. pr. Chem. (1845) **36**, 93 f. — (4) (Oder Alexejeff), JB. f. 1864, 525; f. 1867, 503. — (5) Gazz. chim. ital. **12**, 108. — (6) JB. f. 1879, 465.

entstand immer gleichzeitig eine in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 96° krystallisirende Substanz in geringer Menge. Die beiden Körper wurden durch fractionirte Krystallisation und mechanisch getrennt. Den bei 96° schmelzenden Körper hält Er für das Griefs'sche (1) *Phenol-Didiazobenzol* ($C_{18}H_{14}ON_4$) vom Schmelzpunkt 131°, in noch nicht ganz reinem Zustande. Das Oxyazobenzol selbst stellte pyramidale Krystalle von schöner rothvioletter Farbe dar, die bei 154° schmolzen. — *Acetyloxyazobenzol* wurde nach der Methode von Wallach und Kiepenheuer (2) dargestellt. — Als 10 g Oxyazobenzol mit 7,5 g Jodmethyl und 3 g in Methylalkohol gelösten Kali's 3/4 Stunden lang erwärmt worden waren, fällte Wasser in der Kälte einen festen Körper, der aus Alkohol krystallisirt schöne gelbbraune Krystalle vom Schmelzpunkt 53,5 bis 54° darstellte. Es war *Methyloxyazobenzol*, $C_6H_5-N=N-C_6H_4OCH_3$. — Brom erzeugt mit Oxyazobenzol in essigs. Lösung eine in dunkelgelben Prismen krystallisirende Substanz vom Schmelzpunkt 139,5°. — Natriumamalgam scheint das Oxyazobenzol in Alkohollösung zu reduciren. Die erhaltenen dunkelgelben Blätter schmolzen bei 190°. — Kohlensäure und Natrium wirken bei 160° heftig ein. Die Lösung des Productes in Wasser giebt mit Salzsäure einen schwarzen Niederschlag, der an der Luft grünlichgelb wird. Eine mit *m-Benzoësäure-azo-phenol* (3) isomere oder damit identische Verbindung konnte nicht isolirt werden.

René Bohn und K. Heumann (4) haben durch mehrstündiges Schmelzen der nach Tschirvinsky (5) durch Sulfuriren des *Oxyazobenzols* erhaltenen *Oxyazobenzolmonosulfosäure*, $C_6H_4(OH)_{[4]}N_{[1]}=N_{[1]}C_6H_4(SO_3H)_{[4]}$, mit 5 Thln. Kali bei 250° (die Sulfosäure zuvor in Kalilauge gelöst) das *p-Azophenol*, $(C_6H_4OH)_2N_2$ (6), erhalten. Zur Reindarstellung desselben wurde die Lösung der Schmelze in wenig Wasser mit ver-

(1) JB. f. 1866, 449 f.; f. 1876, 715. Heumann nennt es „*Phenoldisazobenzol*“, dieser JB. Seite 573 : Nomenclatur der Azoverbindungen. — (2) JB. f. 1881, 486. — (3) JB. f. 1881, 490. — (4) Ber. 1882, 3037. — (5) JB. f. 1873, 724. — (6) JB. f. 1875, 699; f. 1878, 498 ff.

dünnter Schwefelsäure versetzt und der ausfallende braune Niederschlag nach dem Trocknen mit Aether extrahirt. Der Aether hinterliefs beim Verdunsten einen aus verdünntem Alkohol in hellbraunen Nadeln krystallisirenden Körper von schön blauem Reflex. Dieser schmilzt bei 204° unter beginnender Zersetzung. Seine Zusammensetzung ist $(C_6H_4OH)_2N_2 . H_2O$; bei 100° verliert er sein Krystallwasser und geht in das wasserfreie p-Azophenol über. Auch aus der, nach Laar's (1) Vorgange durch Oxydation der Sulfanilsäure mit übermangans. Kalium gewonnenen *p-Azobenzoldisulfosäure* (von Laar *Azophenyldi-p-sulfosäure*, von Janovsky (2) *Azobenzoldi-p-sulfosäure*, von Limpricht (3) *α-Azobenzoldisulfosäure* genannt), konnte durch die Kalischmelze p-Azophenol erhalten werden. Das Kaliumsalz der Disulfosäure wurde mit 5 Thln. Kaliumhydrat kurze Zeit bei 250° geschmolzen und das p-Azophenol in der oben beschriebenen Weise gereinigt. — Wird das p-Azophenol mit concentrirter Salpetersäure in der Wärme oder mit rauchender in der Kälte behandelt, so entsteht das *Dinitrophenol* (1. 2. 4) vom Schmelzpunkt 113°. Die Azogruppe ist also abgespalten worden. Auch beim Nitriren in Eisessiglösung konnte kein *Nitroazophenol* erhalten werden, sondern es entstand auch dann das gleiche Dinitrophenol, $C_6H_3(NO_2)_2OH$. Auch das von Wallach und Kiepenheuer (4) bei der Nitrirung des *Oxyazobenzols* erhaltene *Dinitrophenol* ist nach Bohn und Heumann das (1. 2. 4) Derivat. — Durch Erhitzen des p-Azophenols mit 2 Thln. rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade, bis das Product in viel Wasser ganz löslich war, und Zusatz von wenig Wasser wurde *p-Azophenolmonosulfosäure*, $C_6H_4(OH)N{=}NC_6H_3(OH)(SO_3H)$, als krystallinische Masse von grüngoldenem metallischem Glanze erhalten. Das *neutrale Baryumsalz* derselben krystallisirt aus Wasser in braunrothen Krusten.

o-Azotoluol (Schmelzpunkt 55°) krystallisirt nach A. Fock (5)

(1) JB. f. 1879, 746; f. 1881, 873. — (2) Dieser JB. Seite 597: Azobenzolsulfosäuren. — (3) JB. f. 1881, 871. — (4) JB. f. 1881, 486. — (5) Zeitschr. Kryst. 7, 43.

monosymmetrisch, a : b : c = 2,2254 : 1 : 1,7077; β = 78°56′. Formen : 0P(001), + 4P∞(4̄01), — P(111), + P(1̄11). Die Krystalle sind dunkelrothbraun, tafelförmig nach der Basis. Fundamentalwinkel : (001) : (4̄01) = 82°14′, (1̄11) : (001) = 65°06′, (1̄11) : (4̄01) = 64°50′. Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene.

o-Amidoazotoluol (Schmelzpunkt 100°) krystallisirt nach A. Fock (1) monosymmetrisch, hemimorph, a : b : c = 1,0416 : 1 : 1,3268; β = 89°47′. Krystalle aus Benzol zeigten die Flächen ∞P(110), — P∞(101), + $^1/_2$P∞(1̄02). Die Prismenflächen waren gekrümmt. Fundamentalwinkel (110) : (11̄0) = 92°20′, (110) : (101) = 56°57′, (1̄02) : (101) = 84°00′. Aus Benzol und Ligroïn erhaltene Krystalle zeigten ganz hemimorphe Ausbildung. Das Axenverhältniſs war : a : b : c = 1,6898 : 1 : 1,5500; β = 80°16′.

G. Schultz (2) untersuchte in Gemeinschaft mit A. und O. Müller die Umlagerung von *Hydrazoverbindungen der Benzolreihe* in die isomeren *Diphenylbasen* (3) durch Behandeln der *Azokörper* in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür. Azoverbindungen der Ortho- und Metareihe liefern in der Wärme, wie Azobenzol (4), glatt die entsprechenden Diphenylbasen, deren *schwefels. Salze* in Wasser meistens schwer löslich sind. Azoverbindungen der Parareihe werden durch längeres Stehen in der Kälte mit Alkohol und Zinnchlorür reducirt und umgelagert. Azokörper mit Hydroxyl- (5) oder Amidogruppen werden bekanntlich an der Bindungsstelle der beiden Stickstoffatome gespalten, liefern daher keine Diphenylbasen. Das bei 141° schmelzende *Acetylamidoazobenzol* und das bei 146° schmelzende *Acetylamidohydrazobenzol* wurden zum genannten Zwecke untersucht. Das neben viel *Dichloroxyazobenzol* (Schmelzpunkt

(1) Zeitschr. Kryst. 7, 44. — (2) Ber. 1882, 1539. — (3) JB. f. 1881, 471 f. — (4) Vgl. Schmidt und Schultz, JB. f. 1879, 443; f. 1881, 471 (1). — (5) Vgl. Schmidt und Schultz, JB. f. 1879, 462; f. 1881, 471 (1).

114 bis 115°) durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf *Di-m-chlorazoxybenzol* entstehende *Di-m-chlorazobenzol* und das *Di-p-chlorazobenzol* aus Di-p-chlorazoxybenzol liefern die entsprechenden Diphenylbasen. Das aus *o-Tolidin (Diamidoditolyl)* durch salpetrige Säure u. s. w. gebildete *Ditolyl* (Siedepunkt 280 bis 281°) wird durch Chromsäure zu Isophtalsäure oxydirt. Das *Amidoazotoluol* aus *o-Toluidin* liefert mit salpetriger Säure ein unsymmetrisches, flüssiges *Azotoluol*, aus dem ein neues *Tolidin* dargestellt wurde, welches ein bei 270° siedendes *Ditolyl* gab. Letzteres lieferte bei der Oxydation Isophtalsäure. Aus *p-Tolidin* entsteht ein *Ditolyl* vom Schmelzpunkt 91°. *o-Azoäthylbenzol* schmilzt bei 47° und liefert *Diamidodiäthyldiphenyl*, dessen *Acetylverbindung* bei 307° schmilzt. *p-Azoäthylbenzol* (Schmelzpunkt 62°) krystallisirt in Blättchen, *Azomesitylen* (Schmelzpunkt 75°) in Nadeln.

E. Fischer (1) machte weitere (2) Mittheilungen über *Hydrazinverbindungen*, nach in Gemeinschaft mit E. Besthorn angestellten Untersuchungen. Den JB. f. 1876, 731 besprochenen Farbstoff $C_{13}H_{12}N_4S$ aus *Diphenylsulfocarbazid*, $C_{13}H_{14}N_4S$, nennen Sie *Diphenylsulfocarbazon*, da er aus dem Diphenylsulfocarbazid durch Umwandlung einer Hydrazingruppe in die Azogruppe entsteht. Zu seiner Darstellung wird gepulvertes Diphenylsulfocarbazid 10 bis 15 Minuten lang mit alkoholischer Kalilauge gekocht. Das aus der filtrirten rothen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällte Rohproduct wird mit verdünnter Natronlauge aufgenommen, wieder mit Säure gefällt, in Chloroform gelöst und mit Alkohol aus der eingedampften Lösung ausgefällt. Der Körper ist eine Säure, deren Verbindungen mit den Alkalien und alkalischen Erden in Wasser mit dunkelrother Farbe leicht löslich sind. Die *Zinkverbindung* löst sich in alkalischem Wasser mit rothvioletter Farbe, Säuren fällen dann in der Kälte rothe Flocken aus, eine in Wasser unlösliche lack-

(1) Ann. Chem. **212**, 316. — (2) JB. f. 1875, 703 f.; f. 1876, 728 f.; f. 1877, 494; f. 1878, 490 f.; f. 1879, 454 f.; f. 1880, 844; f. 1881, 809.

artige Zinkverbindung, $(C_{13}H_{11}N_4S)_2Zn.H_2O$ oder $2(C_{13}H_{12}N_4S).ZnO$. Aus ihrer Chloroformlösung fällt Alkohol sie in Krystallen aus, die dem Fuchsin sehr ähnlich sind. Schon bei 100° zersetzt sich die Verbindung. Aus ihrer heifsen Lösung in Alkalilaugen fällt starke Salzsäure den freien Farbstoff zinkfrei aus. Auch die *Silber-, Quecksilber-* und *Bleiverbindungen* sind in Wasser unlöslich. Die Entstehung des Diphenylsulfocarbazons aus Diphenylsulfocarbazid erfolgt in der Weise, dafs ein Theil des letzteren unter Wasserstoffabgabe in den Farbstoff, ein anderer Theil durch Wasserstoffaufnahme in Anilin und eine noch zu besprechende Verbindung $C_7H_9N_3S$ übergeht. Folgende Gleichung drückt diesen Vorgang aus: $2C_{13}H_{14}N_4S = C_{13}H_{12}N_4S + C_6H_7N + C_7H_9N_3S$. Die Verbindung $C_7H_9N_3S$ verunreinigt den mit Säuren aus der alkalischen alkoholischen Lösung ausgefällten Farbstoff (Sulfocarbazon), da sie theilweise mit ausfällt. Bei der nachfolgenden Behandlung mit Natronlauge bleibt sie ungelöst. Die saure alkoholische Mutterlauge von der Ausfällung des Farbstoffs enthält neben dem Reste der Verbindung $C_7H_9N_3S$ auch das *Anilin*, welches nach Zusatz von Alkali durch Aether extrahirt werden kann. Für das Diphenylsulfocarbazid stellen Dieselben die Formel $CS=[-NH-NH-C_6H_5]_2$, für das Diphenylsulfocarbazon die Formel $CS=[-N=N-C_6H_5, -NH-NH-C_6H_5]$ auf. Dieser Auffassung entspricht der Umstand, dafs das Diphenylsulfocarbazon bei der Oxydation in heifser alkoholischer Lösung mit Manganhyperoxydhydrat eine Verbindung $C_{13}H_{10}N_4S$ liefert, welcher die Constitutionsformel $CS=[-N=N-C_6H_5]_2$ und der Name *Diphenylsulfocarbodiazon* gegeben wird. Aus der filtrirten und erkalteten Lösung scheidet sich das neue Product in kleinen rothen Nadeln aus. Der im abfiltrirten Oxydationsmittel enthaltene Rest der Verbindung kann jenem durch Auskochen mit Alkohol entzogen werden. Das aus Alkohol einmal umkrystallisirte Product ist rein. Das Diphenylsulfocarbodiazon hat keine sauren Eigenschaften, ist unlöslich in Alkalien. Es verpufft beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. Bei vorsichtiger Reduction liefert es wieder das Diphenylsulfocarbazon, nämlich in alkalischer alkoholischer Lö-

sung mit wenig Zinkstaub, in gelinder Wärme und bei kurzer Dauer der Einwirkung. Das Diphenylsulfocarbazon geht bei Behandlung seiner kalten Lösung in verdünnter Natronlauge mit nicht zu wenig Zinkstaub in Diphenylsulfocarbazid über. Erwärmt man dagegen, so wird alles Sulfocarbazid zersetzt und es resultiren nur Anilin und der oben erwähnte Körper $C_7H_9N_3S$. Aus Alkohol umkrystallisirt stellt derselbe weiſse kleine Prismen vom Schmelzpunkt 200 bis 201° dar. Fischer und Besthorn geben ihm die Formel $CS=[-NH-NH-C_6H_5, -NH_2]$ und nennen ihn dem entsprechend *Phenylsulfosemicarbazid.* Dasselbe entsteht auch, wenn man das in Wasser schwerlösliche *rhodanwasserstoffs. Phenylhydrazin* in trockenem Zustande auf 160 bis 170° erhitzt, wobei Ammoniak entweicht, oder besser, wenn man 1 Thl. salzs. Phenylhydrazin und 1 Thl. Rhodanammonium, in $2^1/_2$ Thl. absoluten Alkohols gelöst, 12 Stunden auf dem Wasserbade kocht. Bei der zweiten Methode krystallisirt nach dem Erkalten Salmiak und Phenylsulfosemicarbazid heraus, die durch kaltes Wasser getrennt werden. 70 Thle. salzs. Phenylhydrazin liefern auf diese Weise etwa 50 Thle. aus Alkohol gereinigten Phenylsulfosemicarbazids. Dasselbe krystallisirt nach Haushofer monoklin mit dem Axenverhältniſs $a : b : c = 2{,}6028 : 1 : 1{,}4714$; $\beta = 83^0 49'$. Flächen : $0P$, P, $\infty\bar{P}\infty$, $2\bar{P}\infty$, $+2P$. Die Krystalle haben oft asymmetrischen Habitus. Verdünnte Säuren zersetzten den Körper in der Siedhitze nicht. Concentrirte Kalilauge löst ihn in der Wärme leicht. Das beim Erkalten auskrystallisirende *Salz* wird durch Wasser unter Rückbildung des Sulfoharnstoffs zersetzt. Erhitzt man 10 g Phenylsulfosemicarbazid mit 30 ccm 20 procentiger Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr 12 Stunden lang auf 125 bis 130°, so entsteht neben Salmiak das beim Erkalten des Röhreninhaltes in Nadeln auskrystallisirende *salzs. Phenylsulfocarbizin,* $C_7H_6N_2S.HCl$. Dieses wird aus seinen concentrirten wässerigen Lösungen durch Einleiten von Salzsäuregas ausgefällt. Das aus heiſsem Wasser umkrystallisirte freie *Phenylsulfocarbizin,* $C_7H_6N_2S$, schmilzt bei 129° und destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Mit Säuren bildet es beständige, krystallisirende

Salze. Das in Wasser und Alkohol leicht lösliche Chlorhydrat schmilzt bei 240° unter Zersetzung. Auch das *Chlorplatindoppelsalz*, das *schwefelsaure*, *chromsaure* und *pikrinsaure Salz* wurden dargestellt. Das Phenylsulfocarbizin ist indifferent gegen Alkalien, bildet aber eine *Silberverbindung* $C_7H_5N_2SAg$. Das Phenylsulfocarbizin wird ferner von den gewöhnlichen Reductionsmitteln nicht angegriffen; beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium auf 200° wird es jedoch zersetzt, unter Auftreten von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Anilin. Es ist auch gegen Oxydationsmittel sehr beständig, Uebermangansäure oxydirt es dagegen in saurer wie alkalischer Lösung rasch, wobei aller Schwefel als Schwefelsäure austritt. Chlorkalk wirkt ebenso. Obgleich das Phenylsulfocarbizin eine secundäre Base ist, so giebt es doch keingut charakterisirtes Nitrosoderivat. Das *Monacetylphenylsulfocarbizin*, $C_7H_5N_2S-C_2H_3O$, schmilzt bei 186 bis 187°; es bildet farblose Tafeln. *Monobenzoylphenylsulfocarbizin* schmilzt ebenfalls bei 186°. Bei 10- bis 12stündigem Erhitzen von Phenylsulfocarbizin mit 2 Thln. Jodmethyl auf 100° entsteht in Wasser lösliches *jodwasserstoffs. Methylphenylsulfocarbizin*. Die freie Base, $C_7H_5N_2S-CH_3$, aus Wasser umkrystallisirt schiefe Tafeln darstellend, schmilzt bei 123°. Die Dampfdichte auf Wasserstoff bezogen ist 81,8, die Formel verlangt 82. Beim Zusammenbringen von Brom und Phenylsulfocarbizin in stark verdünnter kalter Chloroformlösung krystallisirt sofort *Monobromphenylsulfocarbizin*, $C_7H_5N_2SBr$ aus vom Schmelzpunkt 210° in gereinigtem Zustande; sehr feine weiſse Nadeln. Die Constitutionsformel des Phenylsulfocarbizins ist entweder $SC{=}N{-}NH{-}C_6H_5$ oder $SC{=}[\underbrace{-NH, -N}-C_6H_5]$, wahrscheinlich aber die zweite. — In einer weiteren Abhandlung (1) bespricht E. Fischer in Gemeinschaft mit E. Renouf die *o-* und *p-Hydrazinbenzoësäure*. Das *o-Hydrazinbenzoësäureanhydrid* (vgl. E. Fischer (2)) krystallisirt nach Haushofer aus Alkohol monoklin; a : b : c = 1,072 : 1 : 0,664; β = 75°18′.

(1) Ann. Chem. 212, 333. — (2) JB. f. 1880, 845.

Tafelförmige Krystalle mit den Combinationen 0P, ∞P∞, P. Die Flächen von P sind stark gewölbt. Die Spaltbarkeit ist sehr vollkommen nach ∞P∞, der Schmelzpunkt inconstant, von 220 bis 242° (unter Zersetzung). Das Anhydrid hat, aufser seinen sauren, auch basische Eigenschaften, im Gegensatz zu E. Fischer's früherer Angabe. Mit starken Säuren verbindet es sich, so mit Salzsäure und Schwefelsäure, zu Salzen. Das *Natriumsalz* des Anhydrids stellt mit Alkohol gefällt silberglänzende Blättchen dar, welche ihr Krystallwasser bei 100° verlieren. Die Zusammensetzung ist dann $C_7H_5N_2ONa$. Auch mit Metallsalzen verbindet sich das Anhydrid, mit *Quecksilberchlorid* zu $C_7H_6N_2O . HgCl_2$. Bei mehrstündigem Kochen mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid bildet das o-Hydrazinbenzoësäureanhydrid das aus Alkohol in feinen weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 112° krystallisirende *Diacetyl-o-Hydrazinbenzoësäureanhydrid*, $C_7H_4N_2O(C_2H_3O)_2$. Das Natriumsalz des Anhydrids giebt bei mehrstündigem Erhitzen mit Jodäthyl und Alkohol auf 100° zwei *äthylirte Basen*, wovon die eine zwei Aethylgruppen zu enthalten scheint. — *p-Hydrazinbenzoësäure*, $C_6H_4(COOH)NH{-}NH_2$, wurde in analoger Weise wie die o-Verbindung dargestellt (vgl. E. Fischer a. a. O.). Aus der Lösung des erhaltenen *Chlorhydrats* der *p-Hydrazinbenzoësäure* (bei 100° getrocknet $C_6H_4(COOH)NH{-}NH_2 . HCl$) in Natronlauge fällt Essigsäure die freie p-Säure aus, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem viel leichter löslich ist. Sie krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln oder Platten und schmilzt bei 220 bis 225°, unter partieller Zersetzung in Kohlensäure und *Phenylhydrazin*.

Magnus Bösler (1) stellte *o-Tolylhydrazin*, $C_7H_7{-}NH{-}NH_2$, analog der Phenylverbindung dar (vgl. E. Fischer (2)). Das einmal destillirte Rohproduct wurde aus Ligroïn (Siedepunkt 70 bis 100°) umkrystallisirt. Die reine Base stellt farblose schiefe Tafeln vom Schmelzpunkt 56° dar, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, schwer in kaltem Ligroïn. Sie bildet beständige, schön krystallisirende Salze mit den Mineralsäuren.

(1) Ann. Chem. **212**, 338. — (2) JB. f. 1875, 705.

Das in concentrirter Salzsäure schwer, in Wasser und Alkohol leicht lösliche *Hydrochlorat* (+ H_2O) stellt weifse seideglänzende Nadeln dar und verliert das Krystallwasser bei 100°. Das *salpeters. Salz* wurde gleichfalls dargestellt.

L. Knorr (1) beobachtete bei der Reduction des *Nitrosopiperidins* mit Natriumamalgam neben der Entstehung des *Piperidins*, im Gegensatze zu C. Schotten (2), die Bildung beträchtlicher Mengen *Piperylhydrazin*, $C_5H_{10}N-NH_2$. Letzteres geht bei der Destillation mit Wasserdampf über, neben einer geringen Menge eines bei 45° schmelzenden Körpers, den Knorr für identisch ansieht mit den von Schotten beobachteten Krystallen vom Schmelzpunkt 58°. Es ist diefs das *Dipiperyltetrazon*, $C_5H_{10}N-N=N-NC_5H_{10}$. Zur Darstellung des Piperylhydrazins empfiehlt Knorr, 30 g Nitrosopiperidin mit 300 g Wasser und 135 g Zinkstaub zu versetzen und in der Kälte allmählich 140 g 50procentiger Essigsäure hinzuzufügen, nach 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbade zu erwärmen, sodann zu filtriren und mit Kalilauge zu destilliren. Das filtrirte Destillat wird mit Salzsäure neutralisirt, eingedampft, der Rückstand aus Alkohol krystallisirt. Das so erhaltene *salzs. Piperylhydrazin*, $C_5H_{10}N-NH_2 . HCl$, schmilzt bei 162° und ist in Wasser sowie heifsem Alkohol leicht löslich. Die Ausbeute ist etwa 80 Proc. der theoretischen Menge. Ammoniak und Piperidin entstanden bei beiden Methoden nur in geringer Menge. Das aus der wässerigen Lösung des Chlorhydrats durch Alkali als Oel ausgeschiedene Piperylhydrazin siedet bei etwa 145° und reducirt in der Wärme Fehling'sche Lösung. In Aetherlösung wird es durch Quecksilberoxyd schon in der Kälte in Dipiperyltetrazon verwandelt, welches beim Verdunsten des Aethers als erstarrendes Oel hinterbleibt. Aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt es bei 45°. Es ist in Wasser fast unlöslich; beim Kochen seiner Lösungen in Säuren wird es unter Stickstoffentwicklung total zersetzt.

(1) Ber. 1882, 859. — (2) Dieser JB. : Alkaloïde.

P. Friedländer und H. Ostermaier (1) machen weitere (2) Mittheilungen über das *Carbostyril*. Die früher bei der Oxydation des Carbostyrils mit übermangans. Kalium in alkalischer Lösung neben Isatin erhaltene, sehr sauerstoffreiche, in weifsen Nadeln krystallisirende Säure wurde aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Sie schmilzt bei 200° unter völliger Zersetzung. Die aus Wasser krystallisirte Säure hat die Formel $C_9H_9NO_6$, nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure oder bei 60 bis 70° die Formel $C_9H_7NO_5$. Schon bei 100° verliert die Säure langsam Kohlensäure. Ihre *Alkalisalze* sind in Wasser leicht, die anderen Salze schwer oder nicht löslich. Die Säure ist zweibasisch. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder Natronlauge zerfällt sie glatt in *Anthranilsäure* und Oxalsäure, nach der Gleichung : $C_9H_9NO_6 = C_7H_7NO_2 + C_2O_4H_2$. Dieselbe wird dementsprechend als *Oxalylanthranilsäure* oder als *Carboxanilsäure* aufgefafst : C_6H_4=[-CO_2H, -NH-$COCO_2H$] . H_2O oder wahrscheinlicher C_6H_4=[-CO_2H, -NH-$C(OH)_2CO_2H$]. — Wird *Oxycarbostyril* mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid erwärmt und das nach beendeter Reaction durch Wasserzusatz erhaltene braune Harz mit Wasserdämpfen destillirt, so geht eine geringe Menge schwach basischen Oeles über, aus dem sich nach Monate langem Stehen Krystalle von *Monochlorchinolin* absetzen. Bei gleicher Behandlung des Carbostyrils verläuft dagegen die Reaction glatter, das Sauerstoffatom und 1 Wasserstoffatom werden durch 1 Chloratom ersetzt, unter Entstehen von Monochlorchinolin und Abspaltung von Salzsäure, nach : $C_9H_7NO + PCl_5 = C_9H_6NCl + POCl_3 + HCl$. Die Ausbeute an Monochlorchinolin ist bei Anwendung von etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid und mehrstündigem Erhitzen auf 130 bis 140° nahezu die theoretische. Das Monochlorchinolin schmilzt bei 37 bis 38°, siedet unzersetzt bei 266 bis 267° und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Seine basischen Eigenschaften sind nur schwach; aus seinen Lösungen

(1) Ber. 1882, 332. — (2) JB. f. 1881, 810.

in starken Mineralsäuren wird es schon durch Wasser wieder ausgefällt. Das in stark salzsaurer Lösung entstehende *Chlorplatindoppelsalz*, $(C_9H_6NCl . HCl)_2 . PtCl_4 . 2 H_2O$, wird durch Wasser zersetzt. Beim Erhitzen des erhaltenen Monochlorchinolins mit in Eisessig gelöster Jodwasserstoffsäure auf 240° ging es in *Chinolin* über, dessen *Chlorplatindoppelsalz*, $(C_9H_7N . HCl)_2 . PtCl_4 . H_2O$, dargestellt wurde (1). Beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure geht das Monochlorchinolin in *Tetrahydrochinolin* (2) vom Siedepunkt 241 bis 242° (uncorr.) über. Das *salzs. Salz* desselben krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 180 bis 181°. Mit Wasser auf 120° erhitzt liefert das Monochlorchinolin glatt *Carbostyril* und Salzsäure. Wird es mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt, so wird es völlig umgesetzt. Es entsteht *Aethylcarbostyril* (3), das bei 255 bis 256° unzersetzt siedet und durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung in *Dihydroäthylcarbostyril*, $C_9H_8NO(C_2H_5)$, vom Schmelzpunkt 199° übergeführt wird. Dieses wird durch verdünnte wässerige Salzsäure schon bei 60° völlig verseift. Es entsteht dabei ein in fast allen Lösungsmitteln sehr schwer löslicher, gegen Basen und Säuren indifferenter Körper von hohem Schmelzpunkte. *Methylcarbostyril*, $C_9H_6NO(CH_3)$, bildet sich durch Erhitzen von Monochlorchinolin mit Natriummethylat und Methylalkohol als farbloses, nach Orangen riechendes Oel vom Siedepunkt 246 bis 247° (uncorr.). *Phenylcarbostyril*, $C_9H_6NO(C_6H_5)$, entsteht beim Erhitzen von Phenolnatrium und Monochlorchinolin in Phenollösung. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in Blättchen vom Schmelzpunkt 68 bis 69°. — Wird *Dichlorchinolin* (1) kurze Zeit mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht nach Versuchen von Weinberg ein *Monochloräthylcarbostyril*, $C_9H_5ClNO(C_2H_5)$. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 120° geht es in *Monochlorcarbostyril*, C_9H_6NOCl, vom Schmelzpunkt 241 bis 242° über. Spiegel erhielt dieselbe Verbindung durch Erwärmen von

(1) Vgl. Baeyer, JB. f. 1879, 788. — (2) Vgl. Wischnegradsky, JB. f. 1880, 948. — (3) JB. f. 1881, 810.

o-Amidophenylpropiolsäure mit verdünnter Salzsäure. — Friedländer und Ostermaier schreiben dem *Carbostyril* die Formel eines Oxychinolins zu. Es wäre danach dem *Kynurin* (1) an die Seite zu stellen. — P. Friedländer und A. Weinberg (2) halten das bei der Einwirkung von Jodäthyl auf *Carbostyrilnatrium* neben *Aethylcarbostyril* (3) stets entstehende, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Oel (3) von basischen Eigenschaften und sehr hohem Siedepunkt möglicherweise für ein *Polymeres des Aethylcarbostyrils.* Ganz glatt bildet sich das Aethylcarbostyril bei Einwirkung von Jodäthyl in alkoholischer Lösung auf *Carbostyrilsilber,* C_9H_6NOAg, bei 70 bis 80°. Diese Reactionen und die Bildung von Aethylcarbostyril aus Monochlorchinolin und Natriumäthylat sprechen für die in der vorstehenden Abhandlung aufgestellte Carbostyrilformel. — Wird *o-Mononitrozimmtsäure-Aethyläther,* $C_9H_6O_2(C_2H_5)(NO_2)$ (4), in heifser alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure behandelt, bis Wasser in einer Probe der Flüssigkeit keine Trübung mehr bewirkt, so fällt essigs. Natrium aus der mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreiten Lösung den *o-Monoamidozimmtsäure-Aethyläther,* $C_9H_6O_2(C_2H_5)(NH_2)$, in hellgelben Nadeln. Dieser wird durch alkoholisches Kali in gelinder Wärme glatt in *o-Monoamidozimmtsäure* und Alkohol übergeführt. Der o-Amidozimmtsäureäthyläther (Schmelzpunkt in reinem Zustande 77 bis 78°) geht beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120° glatt in *Carbostyril* über. Seine *Acetylverbindung* schmilzt bei 137°. Wird der o-Mononitrozimmtsäureäthyläther mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure in der Kälte reducirt, so verläuft die Reaction ganz anders als oben. Es wird nämlich dann auch die ungesättigte Seitenkette der Zimmtsäure reducirt, wodurch *o-Monoamidohydrozimmtsäure* entsteht, die spontan und glatt in ihr *inneres Anhydrid,* das *Hydrocarbostyril,* übergeht (vgl. auch Baeyer und Jackson (5)]. — *o-Monoäthylamidozimmtsäure* [vgl.

(1) JB. f. 1881, 1056. — (2) Ber 1882, 1421. — (3) JB. f. 1881, 810. — (4) JB. f. 1880, 582. — (5) In der JB. f. 1880, 587 citirten Abhandlung.

E. Fischer (1)] läfst sich leicht in die *Nitrosoverbindung* vom Schmelzpunkt 154° überführen, die bei gelindem Erwärmen mit Zinnchlorür wieder in Aethylamidozimmtsäure (Schmelzpunkt 125°) übergeht. Aus dieser ein inneres Anhydrid von den Eigenschaften des *Aethylcarbostyrils* zu erhalten, gelang nicht. — Natriumamalgam in alkoholischer Lösung reducirt das Aethylcarbostyril leicht. In der Kälte entsteht vorwiegend *Dihydroäthylcarbostyril,* beim Kochen aufser diesem noch der flüssige, mit Wasserdämpfen flüchtige *Aethyläther des Hydrocarbostyrils* und ferner ein nicht flüchtiges, noch nicht untersuchtes Oel, vielleicht *Tetrahydroäthylcarbostyril.* Bei der Behandlung mit Bromdampf in der Kälte wird das Aethylcarbostyril zunächst fest, dann wieder flüssig. Anfangs bilden sich in Aether schwer lösliche *Bromadditionsproducte,* die langsam beim Stehen an der Luft, sofort bei Einwirkung von schwefliger Säure, Aceton oder beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, in ölige, nach Bromoform riechende Producte und geringe Mengen weifser Nadeln vom Schmelzpunkt 93° zersetzt werden. Letztere scheinen der Analyse nach *Monobrommethylcarbostyril,* $C_9H_5BrNO(CH_3)$, zu sein. Das Brom hatte also anscheinend auch die Aethylgruppe angegriffen. Bei gleicher Behandlung von *Methylcarbostyril* entstand dasselbe Product. Salzsäure führt letzteres beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr in ein *Monobromcarbostyril,* C_9H_6NOBr, vom Schmelzpunkt 266 bis 267° über, unter Abspaltung von Chlormethyl. Bromdampf erzeugt auch mit *Carbostyril* gleichzeitig *Additions-* und *Substitutionsproducte,* die aber nicht näher untersucht wurden. Wässeriges Brom wirkt in der Kälte substituirend auf Carbostyril. Die entstehenden *Mono-* und *Dibromcarbostyrile,* $C_9H_5NOBr_2$, entsprechen in ihren Eigenschaften vollkommen dem Carbostyril, sind aber schwerer löslich. Sie wurden übrigens nicht getrennt dargestellt, sondern es wurde nur ein Gemisch beider Bromderivate analysirt. Die entsprechenden *Chlorsubstitutionsproducte* lassen sich leichter trennen. Ein *Dichlorcarbostyril,* $C_9H_5Cl_2NO$, wurde durch Kochen von Carbo-

(1) JB. f. 1881, 808.

styril in Eisessiglösung mit Salzsäure und überschüssigem chlors. Kalium erhalten in feinen weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 249°. Phosphorpentachlorid führt die Verbindung beim Erhitzen in *Trichlorchinolin* über. Dieses ist mit Wasserdämpfen nur schwierig flüchtig, es krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 160,5°. Es löst sich in starker Salzsäure; Wasser fällt es wieder aus.

P. Friedländer und A. Weinberg (1) haben in einer weiteren Abhandlung direct bewiesen, dafs dem *Carbostyril* die Formel eines Oxychinolins zukommt. Erwärmt man *Monoamidozimmtsäure-Aethyläther* mit einer gesättigten Lösung von Chlorzink in Alkohol einige Stunden auf 80 bis 90°, so entsteht *Aethylcarbostyril*, identisch mit dem aus Carbostyril oder aus Monochlorchinolin dargestellten. Das Aethylcarbostyril enthält demnach eine Aethoxylgruppe, ist also als *Aethoxychinolin* aufzufassen. Das Carboxtyril ist daher ein *Oxychinolin*. Wurde *o-Nitrohydrozimmtsäure-Aethyläther* (2) in alkalischer Lösung reducirt, so entstand in geringer Menge der *Aethyläther des Hydrocarbostyrils* (vgl. die vorige Abhandlung), der leicht verseifbar ist. Er ist verschieden von dem durch Erhitzen des *Hydrocarbostyrils* mit Kali und Jodäthyl in alkoholischer Lösung auf 100° dargestellten *Aethylhydrocarbostyril*. Dieses ist ein mit Wasserdampf ziemlich schwer flüchtiges Oel, das bei 150° gegen concentrirte Salzsäure beständig ist. Aus seinen Lösungen in starken Mineralsäuren fällt es Wasser unverändert wieder aus. Mit Quecksilberchlorid liefert es eine in weifsen Nadeln krystallisirende *Doppel*verbindung. Derselbe Körper entsteht auch, nach der Behandlung von *Aethylamidozimmtsäure* mit Natriumamalgam in der Wärme, spontan beim Ansäuern der alkalischen Lösung der in erster Linie entstehenden *Aethylamidohydrozimmtsäure*. Er enthält daher die Aethylgruppe direct an den Stickstoff gelagert, während obige andere, damit isomere Verbindung die Aethoxylgruppe enthält. Die erstgenannte Verbindung ist der

(1) Ber. 1882, 2103. — (2) JB. f. 1880, 869.

Aethyläther des *Lactams* (1), die zweite der des *Lactims* der Amidohydrozimmtsäure. Von den beiden freien inneren Anhydriden ist bis jetzt nur das Hydrocarbostyril bekannt. Dasselbe scheint dem Lactam der Amidohydrozimmtsäure zu entsprechen, während das Carbostyril das Lactim der o-Amidozimmtsäure ist.

Das von P. Friedländer und A. Weinberg (2) mit Phosphorpentachlorid aus *Carbostyril* (Oxychinolin) gewonnene *Monochlorchinolin* enthält das Chloratom in der α-Stellung. Dieses letztere behält seine Reactionsfähigkeit auch in allen Derivaten des Chinolins bei (3). Dagegen sind bei den Derivaten, welche Halogene oder Hydroxylgruppen in der β- oder γ-Stellung enthalten, diese wesentlich mit derselben Festigkeit an Kohlenstoff gebunden wie im Benzol. Das Chlor wird in den β- und γ-Chlorchinolinen erst bei hoher Temperatur durch Hydroxyl ersetzt, wobei isomere Derivate entstehen. Bei der Darstellung der Chlorchinoline aus β- und γ-Oxychinolinen entstehen auch Phosphorsäureäther; bei dem α-Oxychinolin (Carbostyril) verläuft die Reaction hingegen glatt und quantitativ. — Das *β-Monochlorcarbostyril* (*α-, β-Oxychlorchinolin*), aus *Dichlorchinolin* vom Schmelzpunkt 104° (aus Hydrocarbostyril) erhalten, ist nicht identisch (4), sondern isomer mit dem von Baeyer und Bloem (5) aus o-Amidophenylpropiolsäure dargestellten Monochlorcarbostyril. Die Körper schmelzen nahezu gleich, bei 241 bis 242° resp. 246°, und zeigen gleiche Löslichkeitsverhältnisse. Ihr Verhalten gegen Phosphorpentachlorid ist dagegen verschieden, β-Chlorcarbostyril liefert damit wieder Dichlorchinolin vom Schmelzpunkt 104°, der Körper aus o-Amidophenylpropiolsäure hingegen ein bei 67° schmelzendes *Dichlorchinolin*, C_9H_6NOCl. Da das Dichlorchinolin vom

(1) Vgl. über die Bedeutung der Namen „Lactame" und „Lactime" bei Baeyer und Oekonomides, diesen JB. S. 624 ff. — (2) Ber. 1882, 2679. — (3) Vgl. Friedländer und Ostermaier, diesen JB. S. 610. — (4) Vgl. Friedländer und Weinberg, am Schlusse der Abhandlung von Friedländer uud Ostermaier, diesen JB. S. 611. — (5) Dieser JB. : Säuren der aromatischen Reihe.

Schmelzpunkt 104° nach Baeyer und Jackson (1) ein α-, β-Derivat ist, so ist das daraus abzuleitende β-Chlorcarbostyril in folgender Weise constituirt : C_6H_4–CH=C(Cl)–C(OH)=N. —
[γ] [β] [α]

β-Oxycarbostyril (*α-, β-Dioxychinolin*) entsteht durch Schmelzen des β-Monochlorcarbostyrils mit Kali bei 180 bis 200°. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, durch Einleiten von Kohlensäure von etwa unverändertem Chlorcarbostyril befreit, sodann das β Oxycarbostyril ($C_9H_7NO_2$) durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt. Es stellt so einen weifsen, fein krystallinischen Niederschlag dar. Seine basischen Eigenschaften sind nur noch schwach. Concentrirte Salzsäure löst es, Wasser fällt es wieder aus. Es ist eine starke Säure, mit Alkalien liefert es beständige Salze. Sein Schmelzpunkt liegt oberhalb 300°. Es sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen fast unzersetzt. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es fast unlöslich. Mit Phosphorpentachlorid liefert es α-, β-Dichlorchinolin vom Schmelzpunkt 104°. — *γ-Monobromcarbostyril* (α-, γ-Bromoxychinolin) ist das von Denselben (2) früher aus Aethylcarbostyril erhaltene Bromcarbostyril vom Schmelzpunkt 266 bis 267°. Es ist identisch mit dem von Baeyer und Bloem a. a. O. aus o-Amidophenylpropiolsäure dargestellten Bromcarbostyril. Beim Schmelzen des γ-Bromcarbostyrils mit Kali bei etwa 200° entsteht *α-, γ-Dioxychinolin* neben wenig *Indol*, zwei in Wasser fast unlöslichen isomeren *Oxycarbostyrilen* (durch Alkohol leicht trennbar) und geringen Mengen eines in Wasser löslichen Körpers, der sich mit Eisenchlorid intensiv grün färbt. Dieselben Resultate gab *γ-Chlorcarbostyril* (vgl. Baeyer u. Bloem a. a. O.) beim Schmelzen mit Kali. Das α-, γ-Dioxychinolin (*γ-Oxycarbostyril*) wird aus der Lösung der Schmelze durch Ansäuern ausgefällt. Bei der Behandlung des Niederschlages mit heifsem Alkohol bleibt es als weifses Pulver zurück, welches aus heifser Salzsäure in schönen Nadeln krystallisirt. Im Verhalten gegen

(1) In der JB. f. 1880, 587 citirten Abhandlung. — (2) Dieser JB. S. 613.

Lösungsmittel, Säuren und Alkalien und beim Erwärmen stimmt die γ- fast völlig mit der β-Verbindung überein. Das Silbersalz der ersteren ist dagegen unterschiedlich von dem der letzteren gegen Licht und Wärme sehr beständig. Nach dem Trocknen bei 110° ist es $C_9H_6AgNO_2$. Das Ammoniaksalz des γ-Oxycarbostyrils färbt sich in wässeriger oder alkoholischer Lösung an der Luft allmählich blau, unter Bildung eines unbeständigen sauren Farbstoffs, der bei Anwendung alkoholischer Lösung in kleinen, kupferglänzenden, schwer löslichen Krystallen erhalten wird. Säuren entfärben und zersetzen den Farbstoff nach kurzem Stehen. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn in der Kälte mit blauvioletter Farbe, die nach kurzer Zeit oder beim Erwärmen in ein schmutziges Braun umschlägt. Das besprochene α-, γ-Dioxychinolin ist identisch mit dem von Baeyer und Bloem aus o-Amidophenylpropiolsäure dargestellten. Die Ueberführung des α-, γ-Dioxychinolins mit Phosphorpentachlorid in *α-, γ-Dichlorchinolin* ($C_9H_5Cl_2N$) verläuft glatter als die Reaction bei dem α-, β-Dioxychinolin. Das erhaltene α-, γ-Dichlorchinolin schmilzt bei 67° und siedet unzersetzt bei 280 bis 282°. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali liefert es *γ-Monochlorcarbostyriläther*, $C_9H_5ClNOC_2H_5$, der aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 43° und Siedepunkt 270° krystallisirt. Der β-Chlorcarbostyriläther ist dagegen flüssig und siedet bei 269°. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 110° geht der γ-Chlorcarbostyriläther in γ-Chlorcarbostyril vom Schmelzpunkt 246° über, identisch mit dem von Baeyer und Bloem dargestellten (a. a. O.). — Bei obiger Darstellung des α-, γ-Dioxychinolins aus γ-Brom- oder γ-Chlorcarbostyril entsteht gleichzeitig und in etwa gleicher Menge *α-Oxychinophenol* (*Benzooxycarbostyril*). Aus dem Gemische extrahirt man es mit heifsem Alkohol und krystallisirt dessen Verdampfungsrückstand aus Benzol und Ligroïn um. Es werden derart weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 189° und der Zusammensetzung eines Dioxychinolins, $C_9H_7NO_2$, erhalten. Der Körper hat stark saure Eigenschaften. Er ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich; die eine Hydroxylgruppe wird leicht durch Chlor ausgetauscht, daher er

wahscheinlich ein im Benzolkern hydroxylirtes Carbostyril vorstellt. Phosphorpentachlorid ersetzt bei gelinder Einwirkung nur ein Hydroxyl durch Chlor. Aether entzieht der Reactionsmasse den so entstehenden Körper $C_9H_5Cl(OH)N$ vom Schmelzpunkt 180°, der stark saure Eigenschaften hat und in seinen Löslichkeitsverhältnissen vom α-Oxychinophenol kaum verschieden ist. Er wird daher *α-Chlorchinophenol* genannt. Bei längerem Erhitzen mit überschüssigem Phosphorpentachlorid verharzte der gröfste Theil, es wurden nur geringe Mengen eines mit Wasserdämpfen flüchtigen, nach Chlorchinolin riechenden Körpers vom Schmelzpunkt 160,5° erhalten.

O. Widman (1) hat die Synthese des *Indols* (C_8H_7N) aus *Cuminol* bewerkstelligt. Cuminol wurde nach Seiner (2) Vorschrift nitrirt; das erhaltene *Mononitrocuminol*, $C_6H_3\equiv[-COH_{[1]}, -NO_{2[3]}, -CH(CH_3)_{2[4]}]$, mufs nach seiner Ausfällung rasch von der Mutterlauge befreit werden, da es sonst oxydirt wird. Das Nitrocuminol wird mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessiglösung oxydirt, die entstandene *Nitrocuminsäure* mit Wasser ausgefällt. Ihr Schmelzpunkt ist 157 bis 158°. Sie hat mit der durch Nitrirung der *Cuminsäure* erhaltenen Nitrocuminsäure die gleichen Eigenschaften. 1 Thl. Nitrocuminsäure, in 20 Thln. Natronlauge vom spec. Gewicht 1,25 gelöst, wurde auf dem Wasserbade mit einer conc. Lösung von übermangansaurem Kalium bis zur bleibenden Rothfärbung der Flüssigkeit erwärmt. Nach dem Filtriren wurde die erkaltete Lösung mit Salzsäure ausgefällt, unter Vermeidung von Erwärmung und gröfserem Säureüberschufs, da Salzsäure die entstandene *Nitrooxyisopropylbenzoësäure*, $C_6H_3\equiv[-COOH, -NO_2, -C(OH)(CH_3)_2]$, unter Bildung von Nitroisopropenylbenzoësäure in der Wärme zersetzt. Noch vortheilhafter ist es zur Darstellung der Oxysäure, direct das Nitrocuminol in der beschriebenen Weise mit übermangans. Kalium zu oxydiren, da die vorhergehende Oxydation zu Nitrocuminsäure mit Chromsäure und Eisessig weg-

(1) Ber. 1882, 2547. — (2) Dieser JB. : Nitroverbindungen (aus Ber. 1882, 166).

bleiben kann. Die Nitrooxyisopropylbenzoësäure krystallisirt aus Wasser in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 190 bis 191°. Sie ist schwer in kaltem, ziemlich leicht in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich. Ihr *Ammonium-* und *Silbersalz* wurden dargestellt. Der *Aethyläther*, $C_6H_3(C_3H_7O)(NO_2)(COOC_2H_5)$, wird am besten durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine alkoholische Lösung von Nitrooxyisopropylbenzoësäure dargestellt. Er schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn bei 96°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln aufser Ligroïn ist er sehr leicht löslich. Bei der Behandlung mit Kalilauge wird die Aethylgruppe abgespalten. Das *Natriumsalz* $(C_{10}H_{10}NO_3Na)_2 . 10 H_2O$ der *Azooxyisopropylbenzoësäure*, $(C_6H_3\equiv[-COOH, -N, -C(OH)-(CH_3)_2])_2$, entsteht durch Behandlung der Nitrooxypropylbenzoësäure mit Wasser und Natriumamalgam, bis die Lösung eine tiefrothe Farbe angenommen hat. Aus der filtrirten und eingedampften Lösung krystallisirt das Salz in rechtwinkeligen rothen Tafeln. Die freie Säure stellt goldgelbe Krystalle dar, die auch durch starke kochende Salzsäure nicht zersetzt werden und in den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich sind. *Nitroisopropenylbenzoësäure*, $C_6H_3\equiv[-COOH, -NO_2, -C(CH_3)=CH_2]$, wird durch längeres Kochen der Nitrooxyisopropylbenzoësäure mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1,10 oder durch Auflösen derselben in concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und Ausfällen mit Wasser dargestellt. Sie ist in kochendem Wasser sehr schwer löslich, in kaltem fast unlöslich. Ihr Schmelzpunkt ist 154 bis 155°. Die Säure verträgt sehr hohes Erhitzen mit Schwefelsäure. Mit Chlor und Brom liefert sie Additionsproducte. Wird Nitroïsopropenylbenzoësäure (1 Thl.) mit Kalk (7 Thle.) zu starkem Rothglühen erhitzt, das theerige Destillat mit verdünnter Salzsäure versetzt, mit Wasserdämpfen destillirt, das nunmehrige Destillat mit Ligroïn ausgeschüttelt und die Ligroïnlösung mit einer Lösung von Pikrinsäure in Benzol versetzt, so fällt *Pikrinsäureïndol* (1) als rother Nieder-

(1) JB. f. 1877, 511; vgl. auch die zweite der JB. f. 1879, 473 citirten Abhandlungen.

schlag aus. Durch Erwärmen dieser Verbindung mit wässerigem Ammoniak, Ausschütteln der Flüssigkeit mit Ligroïn und Verdunstenlassen des letzteren wird das Indol in weifsen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 52° erhalten. Die Ausbeute an Indol ist sehr gering.

R. Möhlau (1) macht Mittheilungen über *Diphenyldiisoïndol*. Beim Eintragen von 10 g *Bromacetophenon* in kleinen Portionen in 20 g siedenden Anilins fand eine lebhafte Reaction unter Entweichen von Wasserdämpfen statt. Es schied sich Anilinbromhydrat in Blättern aus: die Lösung liefs beim Neutralisiren des Anilins durch verdünnte Salzsäure einen hellgelben, krystallinischen Rückstand, der in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht löslich war. Der Körper wurde durch Destillation im luftverdünnten Raume (64 mm Druck) gereinigt. Er siedet bei normalem Druck über 360°. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff schmilzt er bei 181°; er stellt so farblose, perlmutterglänzende Blättchen dar. Seine Entstehung drückt Möhlau durch die Gleichung aus: $C_6H_5COCH_2Br + 2 C_6H_5NH_2 = C_{14}H_{11}N + C_6H_5NH_2 . HBr + H_2O$. *Acetophenonanilid* (2) entstand bei obigen Versuchsbedingungen nicht. Nach der Dampfdichtebestimmung kommt indessen obigem Körper nicht die Formel $C_{14}H_{11}N$ zu, sondern $C_{28}H_{22}N_2$. Derselbe wird dem entsprechend nicht Phenylisoindol, sondern *Diphenyldiisoïndol* genannt. Auch aus Acetophenonanilid kann der Körper gewonnen werden, nach der Gleichung: $2 C_{14}H_{13}NO = C_{28}H_{22}N_2 + 2 H_2O$, am besten durch Eintragen von 1 Thl. Acetophenonanilid in 1 Thl. siedenden Anilins. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Die Constitution des Diphenyldiisoïndols ist nach Möhlau's Ansicht $(C_6H_5)N{=}\left[\begin{array}{l}-CH\text{——}C(C_6H_5)- \\ -C(C_6H_5)-CH-\end{array}\right]{=}N(C_6H_5)$,
wonach es der erste Repräsentant einer neuen Gruppe stickstoffhaltiger Körper sei, in denen der Stickstoff an drei verschiedene Kohlenstoffcomplexe gekettet wäre. Es ist zugleich der erste

(1) Ber. 1882, 2480. — (2) JB. f. 1881, 455.

Repräsentant der *Paranitrile*. Um diese Anschauungen zu begründen, wurden die nachstehenden Versuche angestellt. Concentrirte Salzsäure und Bromwasserstoffsäure lösen das Diphenyldiisoïndol in der Siedehitze, Schwefelsäure in der Kälte. Wasser fällt die unveränderte Substanz in Flocken wieder aus. Der Körper hat den Charakter einer tertiären Base. Er liefert beim Erhitzen mit Benzotrichlorid und Chlorzink einen blaugrünen, mit Chinonchlorimiden in alkoholischer Lösung violette Farbstoffe, beim Erwärmen in saurer alkoholischer Lösung mit Diazokörpern Azofarbstoffe (vgl. die folgende Abhandlung.) Bei der Oxydation des Diphenyldiisoïndols mit Chromsäure und Eisessig in der Hitze entsteht Benzoësäure. — *Pikrinsäure-Diphenyldiisoïndol*, $C_{28}H_{22}N_2 . 2 C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, krystallisirt aus Alkohol in mennigrothen Prismen vom Schmelzpunkt 127°. Wasser spaltet die Verbindung in ihre Componenten. — In Eisessiglösung mit gepulvertem salpetrigs. Natrium (3,6 Thle. = 1 Mol.) versetzt, liefert das Diphenyldiisoïndol (10 Thle. = 1 Mol.) gelbe prismatische, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer lösliche Kryställchen. Nach dem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von 1 Thl. Anilin und 2 Thln. Eisessig bildete der Körper gelbe, spitze, rhombische Blättchen, die bei 244° unter Dunkelfärbung schmolzen. Dieselben sind *Dinitrosodiphenyldiisoïndol*, $C_{28}H_{20}N_2(NO)_2$. Mit concentrirter Salzsäure resp. mit Salpetersäure von 1,18 spec. Gewicht übergossen, bildet die Nitrosoverbindung *salzs.* resp. *salpeters. Salz*, ohne in Lösung zu gehen — $C_{28}H_{20}N_2(NO)_2 . 2 HCl$ und $C_{28}H_{20}N_2(NO)_2 . 2 HNO_3$ — beide beim Erwärmen mit Wasser in die Componenten zerfallend. Wird die Nitrosoverbindung dagegen mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,18 erwärmt, so löst sie sich, aber sofort darauf krystallisiren gelbe gekrümmte Nädelchen heraus, wohl aus einem Mono- oder Dinitroproduct bestehend. Concentrirte Schwefelsäure löst das Dinitrosodiphenyldiisoïndol mit orangegelber Farbe. Wasser fällt es unverändert wieder aus. Erwärmen mit Kalilauge zersetzt es. Bei der Reduction mit Zinn und concentrirter Salzsäure scheint es in *Diamidodiphenyldiisoïndol* überzugehen. Die Liebermann'sche Reac-

tion giebt es nicht. Möhlau hält die Formel : $NOC_6H_4N=\left[\begin{matrix}-CH——C(C_6H_5)- \\ -C(C_6H_5)-CH-\end{matrix}\right]=NC_6H_4NO$ für das Dinitrosodiphenyldiisoïndol für die wahrscheinlichste. — W. Städel (1) macht einige geschichtliche Bemerkungen über die *Metanitrile*, veranlaſst durch von Möhlau in vorstehender Abhandlung gegebene historische Daten, die Er für ungenau erklärt.

R. Möhlau (2) hat *Diphenyldiisoïndolazofarbstoffe* dargestellt und zwar einen *tertiären Amidoazokörper* (3) — das *Diphenyldiisoïndolazotribrombenzol* —, einen Phenolazokörper — das *Diphenyldiisoïndolazodibromphenol* — und einen *Benzolsulfosäureazokörper* — die *Diphenyldiisoïndolazobenzolsulfosäure*. — Zur Darstellung des Diphenyldiisoïndolazotribrombenzols, $C_{40}H_{24}N_6Br_6$, wird *Diphenyldiisoïndol* (1 Thl.) in alkoholischer Lösung mit 2 Thln. *Tribromdiazobenzolchlorhydrat* (aus dem gewöhnlichen oder symmetrischen Tribromanilin erhalten) und mit wenigen Tropfen Salzsäure versetzt. Nach einigem Stehenlassen oder nach dem Erwärmen scheiden sich feine gelbbraune Nädelchen aus, die aus salzs. Diphenyldiisoïndolazotribrombenzol bestehen. Das in Wasser und Alkohol unlösliche Salz hinterläſst beim Erwärmen mit einer Lösung von kohlens. Natrium das freie Diphenyldiisoïndolazotribrombenzol. Dasselbe wurde gut krystallisirt erhalten, als das salzs. Salz in Anilin gelöst, Eisessig zugesetzt, sodann erwärmt und mit dem mehrfachen Volum 50procentigen Alkohols versetzt wurde. Es stellt schöne orangegelbe Prismen vom Schmelzpunkt 149 bis 150° dar, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, auſser Wasser, leicht löslich sind. — Salzs. Diphenyldiisoïndolazodibromphenol entsteht wie obige Verbindung, wenn auf 1 Thl. Diphenyldiisoïndol 1,5 Thle. *p-Diazodibromphenol* angewendet werden. Nach einer der obigen ähnlichen Krystallisationsmethode wird der freie Azokörper rein erhalten. Das mit Natronlauge aus dem in

(1) Ber. 1882, 2864. — (2) Ber. 1882, 2490. — (3) Vgl. Bolley's Handbuch der chemischen Technologie 5, 728.

Wasser unlöslichen Chlorhydrat in Freiheit gesetzte Diphenyldiisoïndolazodibromphenol, $C_{40}H_{26}N_6Br_4O_2$, ist in Wasser löslich und krystallisirt aus Alkohol in gelbgrünen Prismen, die unter Zersetzung bei 198° schmelzen. Die wässerige Lösung des *Natriumsalzes* färbt Wolle orange, Seide gelb. — Das zur Darstellung des Diphenyldiisoïndolazodibromphenols verwendete *p-Diazodibromphenol* war aus dem durch Eintragen von 1 Mol. p-Nitrophenol in 2 Mol. Brom erhaltenen Dibrom-p-nitrophenol durch Reduction und nachfolgende Diazotirung gewonnen worden. Es zeigte sich identisch mit dem von C. Böhmer (1) durch Diazotiren eines, aus dem durch directe Bromirung des p-Diazophenolchlorids gewonnenen p-Diazodibromphenol durch Reduction erhaltenen, Amidodibromphenols dargestellten Producte. Beide verpuffen genau bei 145°. Das p-Diazodibromphenol, $C_6H_2Br_2ON_2$, geht beim Kochen mit Alkohol und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure in ein rothes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel über, das aus heifsem Wasser umkrystallisirt lange dünne Nadeln darstellt, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind, bei 55° schmelzen und bei gewöhnlicher Temperatur sublimiren. Dieses *Dibromphenol*, $C_6H_3Br_2(OH)$, ist demnach identisch mit dem von Baeyer (2) aus Tetrabromphenolphtaleïn als Spaltungsproduct erhaltenen Dibromphenol (Br : OH : Br = 6 : 1 : 2). Das p-Diazodibromphenol hat daher die Constitution $C_6H_2N_{2[1]}Br_{[3]}O_{[4]}Br_{[5]}$, wonach die des Diphenyldiisoïndolazodibromphenols sich von selbst ergiebt. — Diphenyldiisoïndolazobenzolsulfosäure, $C_{40}H_{30}N_6S_2O_6$, entsteht durch Versetzen der alkoholischen Lösung von 1 Thl. Diphenyldiisoïndol mit 1 Thl. *Diazosulfanilsäure*. Zur Reinigung leitet man in die Lösung des Natriumsalzes in verdünntem Alkohol in der Wärme Salzsäuregas ein. Die in rothbraunen, metallisch glänzenden Schüppchen ausfallende, sehr hygroskopische Sulfosäure ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Die wässerige Lösung des Natriumsalzes färbt Wolle und Seide etwa in

(1) JB. f. 1881, 481. — (2) JB. f. 1880, 677.

der Nuance des Chrysoïdins. Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure geht die Sulfosäure allmählich unter Entfärbung in Lösung. Wasser fällt jetzt Sulfanilsäure und Diphenyldiisoïndol, in Lösung bleibt das Chlorhydrat einer Base, welche mit Wasserdämpfen flüchtig ist, aus Wasser in farblosen, bei 48° schmelzenden Prismen krystallisirt und in ätherischer Lösung prächtige blaue Fluorescenz zeigt. Vielleicht ist diese Base ein *Diamidodiphenyldiisoïndol*, $C_{28}H_{24}N_4$. Sie zeigt mit dem Reductionsproduct des Dinitrosodiphenyldiisoïndols (vgl. S. 621) gleiche Eigenschaften und gleiches Verhalten.

Ad. Baeyer und Spir. Oekonomides (1) haben das *Isatin* näher untersucht. Die Constitution desselben ist noch nicht sicher festgestellt gewesen, da es noch ungewifs war, in welcher Weise beim Uebergange der Isatinsäure (o-Amidophenylglyoxylsäure) in Isatin (2) das Wasser abgespalten wird und welche Vorgänge diese Abspaltung etwa begleiten. — Bei der Darstellung der sehr unbeständigen *Aether* des Isatins sind gewisse Vorsichtsmafsregeln zu befolgen. Um den *Methyläther (Methylisatin)* zu erhalten, wird einem Gemisch von eiskaltem Wasser und Isatin etwas weniger als die berechnete Menge Kalilauge und sofort darauf die erforderliche Menge einer Silbernitratlösung hinzugefügt. Das ausfallende Isatinsilber wird rasch abfiltrirt, mit Wasser und Alkohol gewaschen, im Exsiccator getrocknet, sodann mit überschüssigem Jodmethyl oder mit der äquivalenten Menge des letzteren und trockenem Aether 48 Stunden in geschlossenem Gefäfse stehen lassen. Durch Extrahiren der Masse mit kleinen Mengen Benzol, Versetzen der Benzollösung mit dem gleichen Volum Ligroïn, Eindampfen des Filtrates zur Trockne und Umkrystallisiren aus heifsem Benzol wird der Methyläther des Isatins, $C_8H_4(CH_3)NO_2$, in blutrothen rhombischen Prismen erhalten. Er schmilzt bei 101 bis 102°, während das *Isatin* den noch nicht veröffentlichten Schmelzpunkt 200 bis 201° besitzt. Verdünnte Kalilauge löst das Methylisatin langsam mit gelbrother Farbe, unter Rückbil-

(1) Ber. 1882, 2093. — (2) JB. f. 1879, 476 (Claisen und Shadwell).

dung von Isatin. Der Aether geht bei der Darstellung und beim Aufbewahren sehr leicht in einen gelben Körper, das *Methylisatoïd* über, ein Condensationsproduct, welches in allen Lösungsmitteln unterschiedlich von dem Aether sehr schwer löslich ist. Aus Alkohol umkrystallisirt stellt es gelbe Nädelchen dar von der Formel $C_{17}H_{14}N_2O_4$ und dem Schmelzpunkt 219° (unter Zersetzung). Mit Schwefelsäure und Benzol giebt es nicht die Indopheninreaction. Alkali führt es beim Kochen schnell in Isatin über. — Die *Aether* des *Monobromisatins* werden ebenso dargestellt wie die des Isatins. Sie gehen schwerer in die Isatoïdverbindungen über. *Methylbromisatin*, $C_8H_3Br(CH_3)NO_2$, krystallisirt aus Benzol in blutrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 147° (Bromisatin schmilzt bei 255°). Es ist schwerer löslich als das Methylisatin. Das Methylbromisatin condensirt sich von selbst zu *Methylbromisatoïd* vom Schmelzpunkt 230 bis 231°. *Aethylbromisatin*, $C_8H_3Br(C_2H_5)NO_2$, ist weit leichter löslich als der Methyläther. Aus Benzol krystallisirt es in blutrothen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 107 bis 109°. In alkoholischer Lösung mit Kalilauge versetzt geht es zunächst in *Bromisatinkalium*, dann in *bromisatins. Kalium* über. Mit der Zeit gehen die Bromisatinäther von selbst vollständig in *Isatoïdverbindungen* über, doch schwieriger als die nicht gebromten Aether. Das *Aethylbromisatoïd*, $C_{18}H_{14}Br_2N_2O_4$, vom Schmelzpunkt 244 bis 245° (unter Zersetzung) wird am besten durch Lösen des frisch bereiteten Aethylbromisatins in Essigsäureanhydrid und zweitägiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt. Es ist in allen Lösungsmitteln schwer, am besten in heifsem Alkohol und Aceton löslich. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht bromisatins. Kalium. Concentrirte Schwefelsäure führt das Aethylbromisatoïd nicht in Bromisatin über. *Acetylbromisatin*, $C_{10}H_6BrNO_3$, entsteht durch dreistündiges Kochen von 5 Thln. Bromisatin mit 8 Thln. Essigsäureanhydrid. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol stellt es strohgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 170 bis 172° dar. Verdünnte Kalilauge löst es schon in der Kälte unter Umwandlung in *Acetylbromisatinsäure* vom Schmelzpunkt (unter

Zersetzung) 178 bis 180°. Concentrirte Schwefelsäure spaltet die Acetylgruppe sofort aus dem Acetylbromisatin ab, nicht aber aus der Acetylbromisatinsäure. Das *Isobutylbromisatoïd*, $C_{20}H_{16}Br_2N_2O_4$, schmilzt bei 210°. Die *gebromten Isatoïdäther* scheinen Additionsproducte von 1 Mol. Bromisatin und 1 Mol. gebromtem Isatinäther zu sein, während das Methylisatoïd eine complicirtere Verbindung zu sein scheint. Die Isatoïdverbindungen sind beständig gegen Säuren, selbst gegen concentrirte Schwefelsäure, aber unbeständig gegen Alkalien. — Die *Aether des Dibromisatins* bilden keine *Isatoïde*. Das *Dibromisatin*, $C_8H_3Br_2NO_2$ (1), wurde durch Versetzen einer bei Wasserbadtemperatur gesättigten Lösung von Monobromisatin in Eisessig mit etwa dem zweifachen der theoretisch erforderlichen Brommenge und 15- bis 20stündiges Erwärmen dargestellt. Es stellt orangefarbige Nadeln vom Schmelzpunkt 250° dar und ist sehr viel löslicher als das Monobromisatin. Die *Dibromisatinsäure* (s. u.) ist viel beständiger als die Monobromisatinsäure. Ihr *Kaliumsalz* ist in Wasser sehr schwer löslich, es stellt strohgelbe Nadeln dar. *Dibromisatinkalium* ist blauviolett, in Wasser sehr schwer löslich und sehr beständig. Das *Dibromisatinsilber*, $C_8H_2Br_2AgNO_2$, ist ein braunviolettes Pulver. *Aethyldibromisatin*, $C_8H_2Br_2(C_2H_5)NO_2$, ist völlig beständig. Es schmilzt bei 87 bis 89° und ist viel leichter löslich als der einfach gebromte Aether. Mit 5procentiger Kalilauge liefert es in der Kälte zuerst Dibromisatinkalium, später dibromisatins. Kalium. Aus letzterem scheiden Säuren Dibromisatinsäure ab, welche sich in einigen Tagen spontan in das Dibromisatin vom Schmelzpunkt 250° verwandelt. *Dibromisatinsäure-Aethyläther*, $C_8H_4Br_2(C_2H_5)NO_3$, krystallisirt aus Benzol in gelben Tafeln vom Schmelzpunkt 105°. Er ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt liefert er Dibromisatin. Alkalien verseifen ihn leicht beim Erwärmen, ebenso Säuren. Die Darstellung der Aethylisatinsäure gelang seither nicht. Die *Aethyläther* der *Isatinsäure* und der ge-

(1) Vgl. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **53**, 47 (1).

bromten Isatinsäure entstehen leicht durch Behandeln der betreffenden Silbersalze mit Jodäthyl. Da das *Acetylisatin* mit Kalilauge acetylisatins. Kalium, das Aethylisatin dagegen zunächst Isatinkalium und dann erst isatins. Kalium liefert, so liegen den beiden Substanzen zwei isomere Verbindungen $C_8H_5NO_2$, dem Aethylisatin das wahre *Isatin* zu Grunde, welchem wohl die Constitution C_6H_4=[-CO-C(OH)=N-] zukommt. Dem Acetylisatin wird die Formel C_6H_4=[-CO-CO-N(C_2H_3O)-] gegeben. Das *Isatinchlorid,* C_6H_4=[-CO-CCl=N-], und die ungebromten *Aether des Isatins,* C_6H_4=[-CO-C(OR)=N-], wie die gebromten, liefern mit Reductionsmitteln unter denselben Bedingungen *Indigo* resp. einen *Bromindigo*, stehen also in naher Beziehung zu einander, wie es auch ihre obigen Formeln ausdrücken. Suida's (1) vermeintliches *Acetylisatin* ist nicht dieses, sondern ihm kommt obige Formel C_6H_4=[-CO-CO-N(C_2H_3O)-] zu, während das noch unbekannte wahre Acetylisatin die Formel C_6H_4=[-CO-CO(OC_2H_3O)=N-] haben würde. Baeyer und Oekonomides bezeichnen Suida's Acetylisatin als ein acetylirtes „Lactam" der Isatinsäure und das Isatin als ein „Lactim" derselben Säure. Diese Namen sollen ausdrücken, daſs die Körper lactonartige Verbindungen sind und daſs die Wasserabspaltung zwischen der Amid- und der Carboxylgruppe im ersteren Falle im Sinne der gewöhnlichen Amidbildung, im letzteren im Sinne der Imidbildung stattfindet.

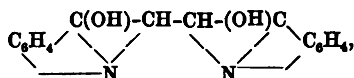
Ad. Baeyer (2) macht weitere (3) Mittheilungen über die *Verbindungen der Indigogruppe.* Er nimmt an, daſs bei der Bildung des *Indigos* aus dem *Indoxyl* eine Kohlenstoffcondensation zwischen zwei Molekülen des letzteren stattfindet, und zwar vermittelst des mit 2 Atomen Wasserstoff verbundenen Kohlenstoffs in der Formel C_6H_4=[-C(OH)-CH_2-N-] des Indoxyls. Der dem Indigo zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff wäre demnach C_6H_5-C≡C-C≡C-C_6H_5, d. h. das Glaser'sche (4)

(1) JB. f. 1878, 510. — (2) Ber. 1882, 50; Monit. scientif. [3] 12, 297. — (3) Vgl. JB. f. 1881, 497 ff. — (4) In der JB. f. 1870, 701 citirten Abhandlung.

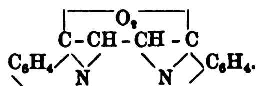
Diacetenylphenyl. Zum Beweise für diese Auffassung dienen die nachfolgenden Versuche. — Die *o-Dinitroverbindung* des Diacetenylphenyls, welche Baeyer *o-Dinitrodiphenyldiacetylen* nennt, wurde aus *o-Mononitrophenylacetylen* dargestellt und zwar durch Behandeln der Kupferoxydulverbindung desselben mit Ammoniak und Luft (1) oder besser mit Ferricyankaliumlösung (2). Das o-Mononitrophenylacetylen entsteht leicht und glatt durch Kochen der *o-Mononitrophenylpropiolsäure* mit Wasser, in Abwesenheit von Mineralsäuren. Es wird mit Wasserdampf übergetrieben. Um es in die Kupferverbindung zu verwandeln, wird eine Lösung desselben in viel Alkohol mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung ausgefällt. Um die aus 1 Thl. o-Nitrophenylacetylen (1 Mol.) erhaltene rothe Kupferverbindung in o-Dinitrodiphenyldiacetylen überzuführen, wird sie in feuchtem Zustande in einer kalten Lösung von 2,25 Thln (1 Mol.) Ferricyankalium und 0,38 Thln. Kali (1 Mol.) in 9 Thln. Wasser vertheilt. Nach Verschwinden der rothen Farbe, was längstens nach 24 Stunden erfolgt, wird der grünbraune Niederschlag getrocknet und mit Chloroform ausgezogen. Das in goldgelben Nadeln auskrystallisirende o-Dinitrodiphenyldiacetylen, C_6H_4=[-NO_2, -C≡C-C≡C-, NO_2-]=C_6H_4, schmilzt bei 212° unter Zersetzung. Eisenvitriol reducirt es in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure zu *Indoïn.* Schwefelammonium und saure schwefligs. Salze greifen es dagegen selbst beim Kochen nicht an. — Der *o-Nitrophenylpropiolsäure-Aethyläther* (3) enthält die Gruppe Ortho- [-NO_2, -C≡C-] einmal, durch concentrirte Schwefelsäure wird er in den, die Isatogengruppe einmal enthaltenden isomeren Isatogensäure-Aethyläther übergeführt. Dem entsprechend geht unter gleichen Bedingungen das die ersterwähnte Gruppe zweimal enthaltende o-Dinitrodiphenyldiacetylen in das die Isatogengruppe zweimal enthaltende isomere *Diïsatogen* über. Die durch Glaswolle filtrirte rothe schwefels. Lösung wird in kalten

(1) Vgl. Glaser's Darstellung des Diphenyldiacetylens (Diacetenylphenyls); in der JB. f. 1870, 701 citirten Abhandlung. — (2) Vgl. auch Baeyer und Landsberg, dieser JB. S. 419. — (3) JB. f. 1880, 584.

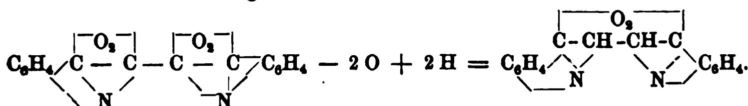
Alkohol eingetropft. Das so ausgefällte Diïsatogen, $C_{16}H_8N_2O_4$, ist in Alkohol und Aether unlöslich, in Chloroform etwas, in heifsem Nitrobenzol leichter löslich. Beim Befeuchten mit Schwefelammonium geht es in der Kälte sofort quantitativ in *Indigo* über, der frei von *Indirubin* erhalten wird. Ebenso wirken andere Schwefelalkalien, ferner Zinkstaub mit Ammoniak, Natronlauge oder Essigsäure, sowie Traubenzucker und Alkalien in der Wärme. Zinn und Salzsäure geben mit Diïsatogen eine ähnliche gelbe amorphe Substanz wie Indigo. Concentrirte Schwefelsäure und Eisenvitriol verwandeln mit Leichtigkeit das Diïsatogen in *Indoïn*. Der Indigo entsteht aus dem Diïsatogen direct unter Austauch von 2 Atomen Sauerstoff gegen 2 Atome Wasserstoff ($C_{16}H_8N_2O_4 - 2\,O + 2\,H = C_{16}H_{10}N_2O_2$), ohne dafs vorher Indigweifs oder Indoxyl gebildet wird. — Dem *Indigweifs* giebt Baeyer, entsprechend dem im Anfange dieses Berichtes Gesagten, die Formel :



dem daraus durch Oxydation entstehenden Indigo *(Indigblau)* die Formel :



Die Bildung des Indigos aus Diïsatogen formulirt Derselbe versuchsweise in folgender Art :



Wird der Isatogensäure-Aethyläther mit Barytwasser übergossen, so löst er sich im ersten Moment farblos, bald darauf scheidet sich kohlens. Baryum ab und die Lösung enthält nun eine nach Säurezusatz durch Aether extrahirbare ölige, farblose, in Wasser leicht lösliche Säure, vielleicht *Azophenylglyoxylsäure*. Bei längerer Einwirkung des Barytwassers entsteht *o-Azobenzoësäure* (1).

(1) JB. f. 1877, 508.

Wendet man kohlens. Natrium statt des Baryts an, so entsteht neben Azobenzoësäure auch *Isatin*. Diïsatogen löst sich anfangs farblos in Barytwasser, mit rother Farbe in Sodalösung. In beiden Fällen entsteht Azobenzoësäure. Wegen des vielfach gleichen Verhaltens des Isatogensäureäthers und des Diïsatogens ist in beiden Körpern die gleiche Isatogengruppe anzunehmen. Auch das Verhalten der Körper der Isatogengruppe gegen Alkalidisulfite spricht hierfür. Isatogensäureäther löst sich in einer wässerigen Lösung von saurem schwefligs. Kalium oder Ammonium beim Kochen mit gelber Farbe, es entsteht eine Sulfitverbindung, die bei der Reduction *Indoxylsäureäther* liefert. Auch o-Nitrophenylacetylen löst sich in kochender Lösung von saurem schwefligs. Ammonium mit gelber Farbe, unter Bildung einer Sulfitverbindung des Isatogens. Ammoniak und Zinkstaub wandeln diese in Indoxyl um. o-Nitrophenylpropiolsäure giebt beim Kochen mit saurem schwefligs. Ammonium unter Kohlensäureabspaltung gleichfalls die Sulfitverbindung des Isatogens. Um die *isatogenschweflige Säure* daraus zu erhalten, wird die schweflige Säure mit essigs. Baryum gefällt, der Barytüberschufs durch kohlens. Ammonium entfernt und die mit Essigsäure neutralisirte Lösung durch basisches Bleiacetat ausgefällt. Nach Zerlegen des erhaltenen gelben basischen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen des Filtrats bleibt die isatogenschweflige Säure als gelber Syrup zurück. Concentrirte Schwefelsäure führt sie in Indoïn, Ammoniak und Zinkstaub in Indoxyl über. Dinitrodiphenyldiacetylen wird durch Ammoniumdisulfit nicht in Diïsatogen übergeführt. Diisatogen verbindet sich direct mit saurem schwefligs. Ammonium beim Kochen. Wird die erhaltene gelbe Lösung wie oben bei der Isolirung der isatogenschwefligen Säure behandelt, so resultirt zuletzt eine Flüssigkeit, welche mit Ammoniak und Zinkstaub nicht Indoxyl, sondern direct Indigo giebt. Die Abscheidung des Isatogens aus der Sulfitverbindung gelang seither nicht. — In der dritten Abhandlung Desselben (1)

(1) Ber. 1882, 775; Monit. scientif. [3] **12**, 662.

über die *Verbindungen der Indigogruppe* wird zunächst die Oxydation des *Indoxylsäure-Aethyläthers* ($C_{11}H_{11}NO_3$) besprochen. Dazu können dienen u. a. Silberoxyd, Eisenchlorid, Ferricyankalium in alkalischer Lösung, Chromsäure und übermangans. Kalium, welche mit Leichtigkeit einwirken. Saure Oxydationsmittel erzeugen der Reihe nach *Indoxanthydsäure-Aethyläther*, $C_{22}H_{20}N_2O_6$ (1), *Indoxanthinsäure-Aethyläther*, $C_{11}H_{11}NO_4$, und *Aethyloxalylanthranilsäure*, $C_{11}H_{11}NO_5$. Das erstgenannte dieser Producte scheint ein dem Isatyd ähnliches Condensationsproduct zwischen Indoxylsäureäther und Indoxanthinsäureäther zu sein. — Zur Darstellung des Indoxanthinsäure-Aethyläthers wird am besten 1 Thl. Indoxylsäureäther in 4 Thln. Aceton gelöst, das frisch gefällte Eisenoxydhydrat aus 2 Thln. käuflichem krystallisirten Eisenchlorid hinzugefügt, das Ganze auf 60° erwärmt, sodann mit einer gleich heifsen Lösung von 4 Thln. krystallisirtem Eisenchlorid in 4 Thln. Aceton versetzt. Zur dunkelgrünen Lösung wird viel Wasser von 60° gegeben, wodurch sie gelb wird, filtrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterläfst beim Verdunsten den Indoxanthinsäureäther, der aus ersterem umkrystallisirt strohgelbe Nadeln oder lange monokline Prismen darstellt. Er fängt bei 102° an zusammenzusintern und schmilzt bei 107° vollständig. Die gelbe wässerige Lösung dieses Aethers wird durch Alkalien unter völliger Zersetzung entfärbt; es entsteht dabei *Anthranilsäure*. Aus der wässerigen Lösung des Aethers fällt concentrirte Salzsäure einen gelben amorphen Körper, wahrscheinlich aus 2 Mol. des Aethers unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser entstanden, da er laut Analyse die Formel $C_{22}H_{20}N_2O_7$ zu haben scheint. Seine Lösung in Alkalien ist Anfangs schmutziggrün, wird aber rasch hellgelb. Säuren fällen daraus eine in Wasser unlösliche Säure in blauen Flocken. Aus der mit salpetrigs. Natrium versetzten wässerigen Lösung des Indoxanthinsäureäthers fällt Schwefelsäure einen bei 113° unter Zersetzung schmelzenden Körper von der Zusammen-

(1) Vgl. JB. f. 1881, 498.

setzung eines *Nitrosoïndoxanthinsäure-Aethyläthers*, $C_{11}H_{10}(NO)NO_4$. Zinkstaub und Essigsäure, sowie Eisenvitriol und Essigsäure führen ihn wieder in Indoxanthinsäureäther über, mit Phenol und Schwefelsäure giebt er die Liebermann'sche Reaction. Der Körper ist demnach ein *Nitrosamin*. Unter Berücksichtigung dieser Thatsache stellt Baeyer für den Indoxanthinsäure-Aethyläther die Formel $C_6H_4=[-NH, -CO-C(OH)-CO_2-C_2H_5]$ auf, deren Richtigkeit aus der Bildung der Aethyloxalylanthranilsäure bei der Oxydation des Indoxanthinsäureäthers hervorgeht. — Bei der Behandlung des Indoxylsäureäthers mit chroms. Kalium und Schwefelsäure in wässeriger Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur entsteht zunächst Indoxanthinsäureäther, sodann *Aehtyloxalylanthranilsäure*. Zur Darstellung der letzteren Verbindung wird eine Lösung von 1 Thl. Indoxylsäureäther in 30 Thln. sehr verdünnter Natronlauge in eine 85° warme, mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung von $2^1/_2$ Thln. Kaliumdichromat in 20 Thln. Wasser gegossen. Sobald die Abscheidung farbloser Nadeln beginnt, wird abgekühlt. Dabei scheidet sich noch eine grofse Menge derselben Substanz ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 180 bis 181° schmilzt. Der Körper ist eine starke Säure. Salzsäure zersetzt sie in der Siedhitze in Oxalsäure und Anthranilsäure, sie ist also als Aethyloxalylanthranilsäure, $C_6H_4=[-CO_2H, -NH-CO-CO_2-C_2H_5]$, anzusehen. Die Säure entsteht aus dem zunächst gebildeten Indoxanthinsäureäther durch Aufnahme eines Atoms Sauerstoff, wobei, wie bei der Bildung der Acetyl-o-amidobenzoësäure (Acetylanthranilsäure) aus Methylketol (1), eine Sprengung des kohlenstoffhaltigen Seitenringes erfolgt, nach: $C_6H_4=[-NH, -CO-C(OH)-CO_2-C_2H_5] + O = C_6H_4[-CO_2H, -NH-CO-CO_2-C_2H_5]$. — Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure oder mit Jodwasserstoffsäure wird der Indoxanthinsäureäther leicht wieder in Indoxylsäureäther zurückverwandelt.

(1) Vgl. Jackson, in der JB. f. 1881, 500 citirten Abhandlung.

dessen früher (1) angenommene Formel wahrscheinlich falsch ist. — Wird *Isatogensäureäther* in wässeriger Lösung mit Eisenvitriol oder Eisenchlorür erwärmt, so entsteht Indoxanthinsäurether. — Die Formel des ersteren Aethers ist also wahrscheinlich



$C_6H_4=\left[\begin{matrix}-CO-C-CO_2-C_2H_5 \\ -N\text{—}O\end{matrix}\right]$. Die Gruppe $\underset{O}{\overset{N-C}{\diagdown\diagup}}$ nennt Baeyer im Unterschiede von der Azoxygruppe $\underset{O}{\overset{N-N}{\diagdown\diagup}}$ „Carbazoxygruppe.“ — Mit Ausnahme der Aethylindoxylsäure liefern die Körper der Indoxylgruppe, ebenso wie der Indoxanthinsäureäther (siehe oben), mit salpetriger Säure *Nitrosamine*, jedoch nur beim Aethylindoxyl verläuft der Procefs ohne Nebenreactionen. Zur Darstellung des Nitrosamins des *Aethylindoxyls* wird das letztere in Alkohol und etwas Eisessig gelöst und salpetrigs. Natrium hinzugefügt. Beim Eingiefsen der gelben Flüssigkeit in Wasser fällt das Nitrosamin in feinen gelblichen Nadeln aus; es schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 84 bis 85°. Mit Salzsäure erwärmt liefert es unter Gasentwicklung Indigo. Seine Constitutionsformel ist $C_6H_4=[-N(NO), -C(OC_2H_5)=CH]$. Das Nitrosamin des *Aethylindoxylsäureäthers* entsteht auf Zusatz von salpetrigs. Natrium zu der Eisessiglösung des Aethers und wird nach 3 bis 4 stündiger Einwirkung durch Wasser ausgefällt. Der Schmelzpunkt des Nitrosamins ist 121°. Da es bei der Reduction Indoxylsäureäther und Indoxanthinsäureäther liefert, so ist es wohl ein intermediäres Nitrosamin. Bei Einwirkung von salpetrigs. Natrium auf *Indoxylsäureäther* in Eisessiglösung entstand als Hauptproduct ein sehr schwer löslicher, bei 173° unter Zersetzung schmelzender Körper, welcher das *Dinitrosamin* des *Indoxanthydsäureäthers*, $C_{22}H_{18}N_4O_8$, zu sein scheint. Aufserdem entstanden noch zwei weitere, wie jener in verdünnten Alkalien unlösliche Körper von den Schmelzpunkten 120° und 143° (in diesem Falle unter Zersetzung). Ein einaches Nitrosamin des Indoxylsäureäthers war nicht aufzufinden.

(1) Vgl. JB. f. 1881, 497 ff.

Der bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf *Aethylindoxylsäure* entstehende Körper ist nicht, wie früher (1) angegeben wurde, *Nitrosoäthylindoxylsäure*, $C_{11}H_{10}(NO)NO_3$, sondern ein *Nitrosoindoxyl*, $C_8H_6(NO)NO$. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol stellt es orangegelbe oder gelbe Nadeln dar, die sich, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen, bei etwa 200° zersetzen. Seine Constitutionsformel ist wahrscheinlich C_6H_4=[-C(OH)=C(NO)-NH-]. Es hat einen phenolartigen Charakter, Kohlensäure fällt es aus alkalischer Lösung aus. Es ist eine schwache zweibasische Säure. Der *Aethyläther* des Nitrosoindoxyls schmilzt bei 135°. Bei der Reduction des Nitrosoindoxyls mit Zinkstaub in Essigsäurelösung entsteht kein Indoxyl. Die reducirte Flüssigkeit lieferte mit Eisenchlorid oder salpetriger Säure schon in der Kälte glatt *Isatin*, sie enthielt also wohl ein *Amidoïndoxyl*. — Das *Indoxyl* hält Baeyer für ein *hydroxylirtes* Indol, wie Baumann und Tiemann (2). Um den zur scharfen Begründung dieser Beziehung nöthigen Nachweis der Imidogruppe im *Indol*, C_6H_4=[-CH=CH-NH-], beizubringen, wurden die nachfolgenden Versuche mit *Chloroxindolchlorid* (3), $C_8H_5Cl_2N$, welches nach seinem Verhalten ein *Dichlorindol* ist, angestellt. Seine Löslichkeit in Alkalien, sowie sein Verhalten gegen Alkyljodüre, spricht für das Vorkommen einer Imidgruppe in demselben. In alkoholischer Lösung mit 1 Mol. Natronhydrat und Jodmethyl 10 Minuten im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt, liefert es ein mit Wasserdampf flüchtiges, in Wasser und in Alkalien unlösliches Product vom Schmelzpunkt 58 bis 59°, das gegen salpetrige Säure indifferent ist, während das Chloroxindolchlorid damit in Eisessiglösung einen in Wasser unlöslichen gelben Körper giebt. Der beschriebene Körper ist der *Methyläther* des *Chloroxindolchlorids*, $C_9H_7Cl_2N$. Aus seiner Existenz geht hervor, daſs dem Chloroxindolchlorid nicht die früher angenommene Constitution C_6H_4=[-CHCl-CCl=N-] zukommt, sondern daſs letztere durch

(1) Vgl. JB. f. 1881, 497 ff. — (2) JB. f. 1879, 476. — (3) JB. f. 1879, 473.

C_6H_4=[-CCl=CCl-NH-] ausgedrückt wird. Da der Körper oben als ein Dichlorindol bezeichnet wurde, so ist der Methyläther, C_6H_4=[-CCl=CCl-NCH_3-], *Methyldichlorindol* zu benennen. Dieser Beweis für die Imidnatur des *Indols* und damit auch des *Methylketols*, das Baeyer für ein *Methylindol* ansieht, basirt auf der Annahme, daſs das Chloroxindolchlorid ein Dichlorindol ist. Das Indol ist die Muttersubstanz der Indigogruppe. — Die von Ljubawin (1) aufgestellte Indigoformel entbehrt nach Baeyer's Ansicht jeder Berechtigung.

Im Anschluſs an obige Untersuchungen hebt H. Kolbe (2) in einem Aufsatze : „Constitution des Isatogensäureäthers" hervor, daſs auch nach Baeyer's Beobachtungen über dieselbe mit Sicherheit nichts festgestellt sei.

Die erste Abhandlung von Ad. Baeyer (3) über die Verbindungen der *Indigogruppe* ist auch in ein anderes Journal (4) übergegangen.

N. Ljubawin (Lubawin) (5) giebt eine Uebersicht der Körper der Indigogruppe. Die Verbindungen leiten sich vom *Indol* ab, und zwar durch Substitution des Wasserstoffs im Indol, C_8H_7N, oder im hypothetischen *Hydroïndol*, C_8H_9N, oder im *Diïndol*, $C_{16}H_{14}N_2$. Das *Indoxyl*, C_8H_7NO, die *Indoxylsäure*, $C_8H_7NO_3$, und das *Aethylindoxyl*, $C_8H_6(C_2H_5)NO$, sind substituirte Indole; das erstere ist Hydroxyindol, ihm kommt die von Baumann und Tiemann (6) aufgestellte Formel C_6H_4=[-NH-CH=C(HO)-] zu. *Oxindol*, *Dioxindol* und *Isatin* sind vom Hydroïndol abzuleiten. Für das Isatin wird die verdoppelte Formel $C_{16}H_{10}N_2O_4$ = C_6H_4=[-CO-CO-NH-C_6H_4-CO -CO-NH-] angenommen. Schützenberger's (7) *Indolin* faſst Ljubawin als *Diïndol* auf. Dieses hat wahrscheinlich die Constitution C_6H_4=[-CH=CH-NH-C_6H_4-CH=CH-NH-]. Von ihm leiten sich das *Indigotin* und das *Indigweiſs* ab. Das

(1) Siehe unten. — (2) J. pr. Chem. [2] **25**, 362. — (3) JB. f. 1881, 497 ff. — (4) Monit. scientif. [3] **12**, 294. — (5) Bull. soc. chim. [2] **38**, 166 (Corresp.); Chem. Centr. 1882, 222 (Ausz.); Ber. 1882, 247 (Ausz.). — (6) JB. f. 1879, 476 (3). — (7) JB. f. 1877, 511.

Indigotin *(Indigblau)* hat wohl die Formel C_6H_4=[–C=C–NH–
└O┘
C_6H_4–C=C–NH–], ist also ein Oxyd, ähnlich dem Allylenoxyd.
└O┘
Dem Indigweifs kommt nicht die empirische Formel $C_{16}H_{12}N_2O_2$ zu, wie Baeyer (1) annimmt, sondern die Formel $C_{16}H_{14}N_2O_2$ = C_6H_4=[–C(HO)=CH–NH–C_6H_4–C(HO)=CH–NH–], wonach es ein Polymeres des Indoxyls wäre.

Ad. Baeyer und Viggo Drewsen (2) haben die *Indigblaubildung* aus *o-Nitrobenzaldehyd* eingehend untersucht. 1 Thl. o-Nitrobenzaldehyd wird in 7 Thln. reinen und mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnten Acetons gelöst, Barytwasser, Ammoniak oder einprocentige Natronlauge (etwa 2,5 ccm auf 1 g nitrirten Aldehyds), bis zur schwach alkalischen Reaction hinzugefügt und das Aceton bei möglichst niedriger Temperatur abdestillirt. Man gewinnt so ein braunes, krystallinisch werdendes Oel — ein Condensationsproduct, $C_{10}H_{11}NO_4$. Dasselbe ercheint nach dem Krystallisiren aus Aether in farblosen grofsen Formen, leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform, unlöslich in Ligroïn, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. Mit Eisessig und Kaliumdichromat gekocht liefert es o-Nitrobenzoësäure (Schmelzpunkt 145 resp. 147°). Beim Kochen der wässerigen Lösung wird es unter Bildung von etwas Indigo zersetzt. Es schmilzt bei 68 bis 69° und ist unter theilweiser Zersetzung flüchtig. Der Körper steht höchst wahrscheinlich zum o-Nitrocinnamylketon in derselben Beziehung wie das Aldol zum Crotonaldehyd. Er entsteht wohl nach der Gleichung: C_6H_4=[–CHO, –NO_2] + CH_3COCH_3 = C_6H_4=[–CH(OH)$CH_2$$COCH_3$, –$NO_2$] *(o-Nitro-β-phenylmilchsäuremethylketon)*. — Wird 1 Thl. des Condensationsproductes mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid gekocht, bis eine Probe mit Natronlauge nicht mehr die Indigoreaction giebt, das überschüssige Essigsäureanhydrid abdestillirt, das braune, bald krystallinisch erstarrende Oel aus Aether umkrystallisirt, so resultiren Warzen oder lange flache Nadeln vom

(1) Dieser JB. S. 629. — (2) Ber. 1882, 2856.

Schmelzpunkte 58 bis 59° und der Formel $C_{10}H_9NO_3$. Der Körper löst sich sehr leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, nicht in Ligroïn. Baeyer und Drewsen drücken seine Bildung durch die Gleichung $C_6H_4=[-CH(OH)CH_2COCH_3, -NO_2] - H_2O = C_6H_4=[-CH=CHCOCH_3, -NO_2]$ aus, wonach er *o-Nitrocynnamylmethylketon (o-Nitrobenzylidenaceton)* ist, wie auch die Vergleichung desselben mit dem aus 1 Thl. Monobenzylidenaceton (1) (Cinnamylmethylketon) neben p-Nitrocinnamylmethylketon erhaltenen o-Nitrocynnamylmethylketon (2) ergab. Beide Körper geben unter gleichen Bedingungen Indigo (2). — Eine mit Wasser verdünnte Lösung von o-Nitrobenzaldehyd in Aceton wird auf Zusatz von Natronlauge, Ammoniak oder Barytwasser erst gelb, dann grün, und scheidet nach kurzer Zeit Indigblau in reichlicher Menge ab. Statt des Acetons kann auch mit gleichem Erfolge Brenztraubensäure dienen; Acetaldehyd und Acetophenon liefern auch Indigo, aber in geringerer Quantität. Bei Anwendung des Acetons zur *Indigo*bereitung erzielt man die höchsten Ausbeuten, wenn man zunächst das oben besprochene Condensationsproduct darstellt und dieses in wässeriger Lösung mit Natronlauge zersetzt. Bei kurzer Einwirkung in der Kälte ist die Indigoabscheidung beendet. Der entstehende Indigo ist ganz indirubinfrei. Als das Condensationsproduct in gleicher Weise mit Barytwasser behandelt, die vom entstandenen Indigo abfiltrirte Flüssigkeit mit Kohlensäure vom Baryt befreit, das Filtrat eingedampft und mit Schwefelsäure versetzt wurde, konnte nur Essigsäure, und zwar in großer Menge, nachgewiesen worden. Das Condensationsproduct war somit wohl nach der Gleichung : $2\,C_{10}H_{11}NO_4 + 2\,H_2O = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2\,C_2H_4O_2 + 4\,H_2O$ zersetzt worden. Mit Barytwasser wurde eine Indigoausbeute von 50 Proc. vom Gewicht des angewandten Condensationsproductes erreicht. — Auch bei der Einwirkung von Alkalien auf eine Lösung von o-Nitrobenzaldehyd in *Acetaldehyd* (vgl. oben) entsteht zu-

(1) JB. f. 1881, 622, 624. — (2) Ber. 1882, 2762 (D. R. P. 20255 vom 24. März 1882).

nächst ein aldolartiges Condensationsproduct, welches mit überschüssigem Alkali in wässeriger Lösung Indigo giebt. Das mit wenig Barytwasser erzeugte Condensationsproduct schmilzt bei etwa 120°. Wird mehr Barytwasser angewandt, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallnadeln von der Zusammensetzung ($C_9H_{11}NO_4$), die aus Alkohol umkrystallisirt bei 108 bis 109° unter stürmischer Gasentwicklung schmelzen. Der Körper ist wohl der *Alkohol* der *o-Mononitro-β-phenylmilchsäure*, C_6H_4=[-NO_2, -CH(OH)CH_2CH_2(OH)]. Wird das bei 120° schmelzende, zunächst erhaltene Condensationsproduct mit Silberoxyd in wässeriger Lösung behandelt, so entsteht eine bei 127° schmelzende, aus Aether in klinorhombischen Prismen krystallisirende Säure, die nicht mit Alkali, aber beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure einen blauen Farbstoff liefert, der sich dem eben so aus o-Nitrozimmtsäure erhaltenen ähnlich verhält. Die bei 127° schmelzende Säure ist aller Wahrscheinlichkeit nach *o-Mononitro-β-phenylmilchsäure.* — Wird ein Gemisch von o-Nitrobenzaldehyd und *Brenztraubensäure* in wässeriger Lösung mit Alkali versetzt, so wird Indigblau in reichlicher Menge gebildet. Zunächst entsteht auch hier ein Condensationsproduct, das mit wässerigem Alkali Indigo liefert. Um dasselbe zu erhalten, löst man o-Nitrobenzaldehyd in etwas mehr als der berechneten Menge Brenztraubensäure auf, kühlt auf +10° ab und sättigt mit gasförmiger Salzsäure. DasGanze erstarrt nach 2 bis 3 Tagen zu einem Krystallbrei. Das mit Wasser gewaschene und aus Benzol umkrystallisirte Product schmilzt bei 135 bis 136° und hat die Zusammensetzung $C_{10}H_7NO_5$; Baeyer und Drewsen geben ihm die Formel C_6H_4=[-NO_2, -CH=CHCOCO$_2$H] und nennen es *o-Nitrocynnamylameisensäure.* Die Säure ist leicht in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Chloroform, schwerer in Benzol, nicht in Ligroïn löslich. Nach dem Lösen in concentrirter Schwefelsäure giebt die o-Nitrocynnamylameisensäure mit Alkalien keinen Indigo mehr. Um die Säure in Indigo überzuführen, behandelt man sie entweder 2 bis 3 Tage lang mit kohlens. Alkalien in der Kälte, oder kür-

zere Zeit mit caustischen Alkalien. Im Filtrat von der Indigoausscheidung ist Oxalsäure enthalten. Baeyer und Drewsen nehmen an, dafs in diesem Falle der Indigobildung die Entstehung eines aldolartigen Wasseradditionsproductes, $C_6H_4=$ $[-NO_2,-CH(OH)CH_2COCO_2H]$ *(o-Nitrophenyllactylameisensäure)*, vorangeht, welches unter Abspaltung von Oxalsäure und Wasser in Indigo übergeht.

Alkohole der Fettreihe.

C. Hell und F. Urech (1) theilten eine Diagnose *tertiärer Alkohole* mit. Dieselbe gründet sich darauf, dafs Brom auf diese Alkohole bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff derart wirkt, dafs letzterer zum gröfsten Theil in Schwefelsäure übergeführt wird (2). Diese Thatsache wurde nachgewiesen für *Trimethyl-* und *Dimethyläthylcarbinol*, während es sich zeigte, dafs bei der gleichen mit Aethyl-, Propyl-, Pseudopropyl-, Isobutyl-, Gährungsamyl- und Octylalkohol vorgenommenen Behandlung eine Bildung von Schwefelsäure nicht zu constatiren war.

Aus einer gröfseren Abhandlung von E. Sapper (3) über die Einwirkung der *Halogenwasserstoffsäuren* auf *zusammengesetzte Aether (Ester)*, welche wegen der vielen Tabellen hier nicht ausführlich gebracht werden kann, geht Folgendes hervor. Die Einwirkung von (gasförmigem) *Chlorwasserstoff* geht bedeutend langsamer als die von *Brom-* und *Jodwasserstoff* vor sich. Bei gleich dauernder Einwirkung werden die Ester der *Säuren* mit niederem *Molekulargewicht* (namentlich durch Chlorwasserstoff) rascher zersetzt als die mit höherem. Bezeichnet man mit $SH_m : JH_m$ (resp. BrH_m und ClH_m) das Verhältnifs der Molekulargewichte der organischen Säuren zu den Halogenwasserstoffsäuren, so ergiebt sich :

(1) Ber. 1882, 1249. — (2) Vgl. diesen JB. S. 255 f. — (3) Ann. Chem. **211**, 178.

	Mol.-Gew.	Zeit der Einwirkung	$SH_m : JH_m$	$SH_m : BrH_m$	$SH_m : ClH_m$
Essigsäure	60	4 Stunden	1 : 0,0676 [1])	—	—
Essigsäure	—	12 „	—	1 : 0,1586	—
Essigsäure	—	12 „	—	—	1 : 4,7222 [1])
Propionsäure . . .	74	16 „	—	1 : 0,1333	—
Propionsäure . . .	—	12 „	—	—	1 : 5,0571
Buttersäure . . .	88	16 „	—	1 : 0,1551	—
Buttersäure . . .	—	12 „	—	—	1 : 6,5929
Valeriansäure . . .	102	4 „	1 : 0,0997	—	—
Valeriansäure . . .	—	16 „	—	1 : 0,2223 [1])	—
Valeriansäure . . .	—	12 „	—	—	1 : 10,2414
Oxalsäure	90	4 „	1 : 0,0820	—	—
Oxalsäure	—	12 „	—	1 : 0,3417	—
Oxalsäure	—	12 „	—	—	1 : 7,0968

[1]) Mittel aus zwei bis drei Versuchen.

Noch schwächer als Chlor- wirkt *Fluorwasserstoff* auf Ester (Essigsäure-Amyläther) ein. Die Zersetzungsproducte waren natürlich freie Säure und die entsprechende Halogenverbindung des Alkoholradicals und geht die Zersetzung nicht nur mittelst der Gase, sondern auch wässeriger Lösungen der Halogenwasserstoffe in qualitativ gleicher Weise vor sich. Rascher zersetzen indefs die gasförmigen Verbindungen als die in Wasser gelösten. Anfangs geht die Reaction weit heftiger als später vor sich, so dafs völlige Umsetzung erst nach geraumer Zeit erfolgt. Die Halogenwasserstoffe selbst ordnen sich nach der Geschwindigkeit ihrer Wirkung folgendermafsen : JH, BrH, ClH, FlH, und zwar gilt für 100°, dafs der Zeitpunkt, in welchem von äquivalenten Mengen Halogenwasserstoff und Ester gerade die Hälften zersetzt sind, eintritt : bei HJ in 0,068 Stunden, bei HBr in 0,14 Stunden, bei HCl in 67 Stunden. — Umgekehrt wurde von Sapper auch eine vergleichende Untersuchung über die *Aetherificirung* durch Halogenwasserstoffsäuren ausgeführt und zwar wieder mit den obigen : *Jodwasserstoff*, *Bromwasserstoff*, *Chlorwasserstoff* und *Fluorwasserstoff*. Hier zeigte sich im Vergleich zu obigen Versuchen, bei welchen eine rückwirkende Reaction nicht eintrat, dafs am Schlusse der Einwirkung ein Theil des entstandenen Esters durch die Wasserstoffsäure wieder zersetzt wurde. Die gebräuchliche Annahme, wonach bei der Aetherification die Säure als

wasserentziehendes Mittel wirke, steht mit diesen Resultaten in Widerspruch, da nicht anzunehmen ist, dafs das anfänglich entzogene Wasser später in der gleichen Masse wieder zurückgegeben werde. Vielmehr ist wahrscheinlich, dafs der Friedel'schen (1) Hypothese zufolge durch die Halogenwasserstoffsäure das entsprechende organische *Säurechlorid* entstehe, welches bei Gegenwart des *Alkohols* mit diesem sich sogleich umsetzte. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, wurde *Acetylbromid* zu äquivalenten Mengen Alkohol und Wasser am Rückflufskühler tropfenweise gegeben und nach der Einwirkung constatirt, dafs wirklich Alkohol (54,72 Proc.) zur Esterbildung verbraucht war.

A. Klepl (2) fand, dafs entwässertes *Kupfersulfat* in absolutem *Methylalkohol* in allerdings geringer Menge löslich sei; krystallisirter Kupfervitriol löst sich indefs darin nicht und aus wässerigem Methylalkohol zieht das wasserfreie Kupfersulfat Wasser an.

Nach einer Notiz von Demselben (3) erhält man auf folgende Weise *Chlorkohlensäure-Methyläther*. Man leitet reines *Chlorkohlenoxyd*, welches vom freien Chlor durch Antimon befreit wurde, in fertigen Chlorkohlensäure-Methyläther und giebt nun fortwährend derart Methylalkohol hinzu, dafs nicht eher eine neue Portion eingetragen wird, ehe nicht die frühere durch das Gas völlig zersetzt ist, das heifst also dieses nicht mehr merklich absorbirt wird. Man verarbeitet höchstens 150 g Methylalkohol auf einmal und reinigt das Chlorkohlenoxyd derart, dafs es zunächst auf den Boden einer im Wasserbad erwärmten, mit einem Gemenge von gleichen Theilen Glassplittern und sehr grob gestofsenem Antimon gefüllten Kochflasche und aus dieser durch eine mit Antimonpulver versehene Röhre geleitet wird. Das entstandene Antimonchlorür wird in der Kochflasche durch einen Pfropf Glaswolle zurückgehalten. Der ge-

(1) JB. f. 1869, 307. — (2) J. pr. Chem. [2] **25**, 526. — (3) J. pr. Chem. [2] **26**, 447.

wonnene Chlorkohlensäure-Methyläther *siedete* bei 71 bis 71,5° (750 mm B.) (1).

A. Destrem (2) hat Seine (3) Untersuchungen über die *Baryt*- und *Kalk*verbindungen von *Alkoholen* ausführlicher mitgetheilt. Nachzutragen ist Folgendes. Durch Einwirkung von völlig trockener Kohlensäure auf eine concentrirte alkoholische Lösung von *Aethylalkohol-Baryum* $(C_2H_5O)_2Ba$ (welches durch Schwefelsäure unter Abscheidung von Baryumsulfat zerlegt wird) entsteht nicht Baryumcarbonat, sondern *äthylkohlens. Baryum*, $(C_2H_5O-COO)_2Ba$. Dasselbe scheidet sich als gelatinöser, zu einer gelblichen Masse eintrocknender Niederschlag aus. Mit Wasser zerlegt sich dieses Aethylcarbonat sogleich in Alkohol, Kohlensäure und Baryumcarbonat. *Aethylalkohol-Calcium*, $(C_2H_5O)_2Ca$, ist beständiger als die Baryumverbindung; es wird wie diese zwar durch Wasser, allein nicht an feuchter Luft zersetzt. *Propylalkohol-Baryum*, $(C_3H_7O)_2Ba$, und *Propylalkohol-Calcium*, $(C_3H_7O)_2Ca$, gleichen den obigen Verbindungen; aufser diesen wurden noch dargestellt, aber nicht näher beschrieben: *Butylalkohol-Baryum*, *Butylalkohol-Calcium*, *Amylalkohol-Baryum* und *Amylalkohol-Calcium*. — *Glycerinbaryum*, $C_3H_6O_3Ba$, entsteht bei 70° unter heftiger Wärmeentbindung. Es ist eine weifse, an der Luft sich bräunende und auch zerfliefsende Masse, welche durch kaltes Wasser schwierig, durch heifses Wasser leicht unter Rückbildung von Glycerin zerlegt wird. *Glycerincalcium*, $C_3H_6O_3Ca$, bildet sich analog und verhält sich wie die Baryumverbindung. — Während das Aethylalkohol-Baryum sich, wie früher (3) angeführt, ziemlich glatt bei höherer Temperatur zerlegt, liefert *Aethylalkohol-Calcium* hierbei, neben Aethylen (und Propylen?) Sumpfgas und Wasserstoff, auch Aceton. Analog verhält sich gegenüber Propylalkohol-Baryum auch *Propylalkohol-Calcium*. Aus diesem entsteht neben den Kohlenwasserstoffen Propion. *Butylalkohol-Calcium* giebt entsprechend Butyron, *Amylalkohol-Calcium* Va-

(1) Vgl. JB. f. 1873, 530. — (2) Ann. chim. phys. [5] **27**, 5 bis 73. — (3) JB. f. 1880, 591.

leron. — *Glycerinbaryum* zersetzt sich bei höherer Temperatur (am besten wegen der heftigen dabei auftretenden Gasentbindung mit Sand gemischt) in Propylen, etwas Sumpfgas, Wasserstoff und Kohlensäure, die als Baryumcarbonat zurückbleibt. Auch bei der Zersetzung von *Glycerincalcium* entsteht neben Wasserstoff etwas Sumpfgas, aber aufser diesen Gasen gelingt es, mittelst Hindurchleiten der Zersetzungsproducte durch mehrere, mit Eis und Kochsalz gekühlte U-Röhren, eine Flüssigkeit zu erhalten, welche allgemein aus Körpern der Formel $C_nH_{2n}O$ besteht, während im Rückstand Calciumcarbonat verbleibt. Aus letzterer liefsen sich durch saures schwefligs. Natrium Acetaldehyd und Ketone (Aceton, Propion, ein Keton $C_6H_{12}O$ und wahrscheinlich Butyron) ausziehen, während die nicht mit Wasser mischbaren Antheile derselben, die nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat zur Destillation kamen, *Mesityloxyd* und *Phoron* aufwiesen. Unter den mit Wasser mischbaren, mit Natriumdisulfit aber nicht zu vereinigenden Körpern der Vorlage befand sich : Methyl- und Aethylalkohol sowie ein neuer ungesättigter *Alkohol* der Formel $C_6H_{12}O$. Derselbe siedet nach der Rectification über Kaliumcarbonat bei 137°, besitzt die entsprechende Dampfdichte, ist eine farblose bewegliche, allmählich sich bräunende Flüssigkeit und wirkt auf *Natrium* und *Kalium* unter Entstehung der entsprechenden *Verbindungen* $C_6H_{11}NaO$ und $C_6H_{11}KO$, gelbe gelatinöse, leicht zersetzliche Massen. Durch Einwirkung von Chlor unter Abkühlen erhält man das *Additionsproduct* $C_6H_{12}Cl_2O$, eine ölige farblose, mit Wasser kaum mischbare, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 205 bis 210° und der Dichte 1,4 bei 12°. Mit einer grün umsäumten Flamme ist sie brennbar; durch concentrirte Kalilauge (im Rohr bei 100°) geht sie in das *Monochlorhydrin*, $C_6H_{11}ClO$ über, eine angenehm riechende, bei 185 bis 187° siedende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und in Alkohol sowie Aether sich löst. Brom liefert mit dem Alkohol das *Additionsproduct* $C_6H_{12}Br_2O$, das wie das Chlorderivat eine ölige farblose Masse darstellt, die sich indefs am Lichte rasch bräunt; es siedet bei 252 bis 255° und zeigt die Dichte 1,99 bei 15°.

Durch Kali (im Rohr bei 100°) wird es in das *Bromhydrin*, $C_6H_{11}BrO$, verwandelt. Das *Chlorsubstitutionsproduct* des Alkohols *(Monochlorhexylen)*, $C_6H_{11}Cl$, mittelst Phosphortrichlorid bereitet, ist ein farbloses, zwischen 70 und 71° siedendes Oel von durchdringend ätherartigem Geruch und brennendem Geschmack. Auf Wasser schwimmt es, in Alkohol und Aether löst es sich. Das *Bromsubstitutionsproduct (Monobromhexylen)*, $C_6H_{11}Br$, ist dem Chlorderivat ähnlich, bräunt sich aber an der Luft und ist schwerer als Wasser. Man stellt es auf die Weise dar, dafs man den Alkohol mit Bromkalium mischt, tropfenweise verdünnte Schwefelsäure (1 : 1 Wasser) hinzufügt und nach einiger Zeit destillirt. Der Siedepunkt des Körpers liegt zwischen 99 und 100°, die Dichte ist gleich 1,35 bei 12°. Das *Jodür (Monojodhexylen)*, $C_6H_{11}J$, mittelst Phosphorjodür erhalten, bildet eine bewegliche, sich am Licht leicht bräunende Flüssigkeit, die bei 130 bis 132° kocht und das spec. Gewicht 1,92 bei 10° besitzt. — Löst man das Chlorhexylen in Kohlenstofftetrachlorid und fügt eine genügende Menge Brom zur vollständigen Absorption hinzu, so entsteht das *Chlordibromür*, $C_6H_{11}ClBr_2$. Dasselbe stellt ein an der Luft sich bräunendes Oel vor, das in einer Kältemischung nicht erstarrt, zwischen 218 und 220° siedet und in Wasser untersinkt. — Das *Sulfid*, $(C_6H_{11})_2S$, erhält man aus dem Jodür mittelst Einfach-Schwefelkalium in concentrirter alkoholischer Lösung. Man kann es aus dem Rohproduct durch Wasser abscheiden und durch Rectification reinigen; danach stellt es ein stinkendes, farbloses, allmählich sich bräunendes Oel vor vom Siedepunkt 168 bis 170°, das in Wasser wenig löslich ist. — Auch Aether wurden von dem Alkohol bereitet. Der *Essigäther*, $C_6H_{11}OC_2H_3O$ (aus Jodür und Silberacetat gewonnen), siedet zwischen 144 und 145°; der *Benzoëäther*, $C_6H_{11}OC_7H_5O$ (analog erhalten), zeigt gelbe prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 105° und Siedepunkt 275 bis 280°; der *Hexyläther*, $C_6H_{11}OC_6H_{11}$, entsteht durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf das Jodür oder Erhitzen des letzteren mit der Natriumverbindung $C_6H_{11}NaO$ auf 100° im Rohr. Dieser Körper ist flüssig, farblos, bräunt sich aber etwas

mit der Zeit, kocht zwischen 116 und 118° und schwimmt auf Wasser. — Die *Sulfosäure*, $C_6H_{11}OSO_3H$, bereitet man auf übliche Weise; ihr *Baryumsalz*, $(C_6H_{11}SO_4)_2Ba$, zeigt röthlichgelbe matte Blätter. — Durch Chromsäuregemisch geht der neue Alkohol in *Pyroterebinsäure* (1) über.

N. Stempnewsky (2) hat die Arbeiten von Mazurowska (3) über die isomeren *Schwefelsäureäther* wiederholt und im Gegensatz zu Dieser gefunden, daſs der von Wetherill (4) dargestellte *Schwefelsäure-Aethyläther* wirklich den wahren Aether der Schwefelsäure $SO_2(OC_2H_5)_2$ repräsentirt. Einen mit diesem identischen Körper bereitete Er nämlich aus einer ätherischen Lösung von Jodäthyl, die mit schwefels. Silber erwärmt wurde. Das Filtrat des Einwirkungsproductes wird nach dem Verdunsten zur Entfernung des Jods mit Quecksilber geschüttelt, vom Jodäthyl sodann mittelst der Luftpumpe befreit, wonach der Schwefelsäure-Aethyläther als eine campherartig riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit resultirt. Er destillirte fast unzersetzt zwischen 120 und 160° und besaſs das spec. Gewicht 1,167. Hiermit isomer ist der *Isäthionsäure-Aethyläther*, $C_2H_4(OH)SO_2OC_2H_5$, der aber nicht (nach Mazurowska) aus Schwefelsäureanhydrid und Alkohol (bei welchem Proceſs eben der wirkliche Schwefelsäure-Aethyläther entsteht), sondern aus Isäthionsäure auf folgende Weise sich bildet. Die Säure wird mittelst Silbersalz in die *Silberverbindung* verwandelt, welche nadelförmige, sehr hygroskopische Krystalle zeigt, und diese mit der äquivalenten Menge Jodäthyl eine Stunde hindurch auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Ausziehen des Reactionsproductes mit Alkohol und Verdunsten desselben hinterbleibt der Isäthionsäureäther als Syrup, welcher beim Kochen mit Wasser in Alkohol und Isäthionsäure zerfällt. Welche Constitution die Verbindung aus Schwefelsäurechlorid und Aethylalkohol, welche Mazurowska (Orlowsky) (5) als den

(1) JB. f. 1873, 608. — (2) Ber. 1882, 947 (Ausz.); Bull. soc. chim [2] **38**, 260 (Corresp.); Chem. Centr. 1882, 757 (Ausz.). — (3) JB. f. 1876, 330. — (4) JB. f. 1847 u. 1848, 692. — (5) JB. f. 1875, 249.

wahren Schwefelsäureäther betrachtete, wirklich besitzt, bleibt hiernach eine offene Frage.

G. Bertoni (1) machte den Vorschlag, zusammengesetzte *Aether (Ester)* durch Wechselzersetzung zu bereiten. Er fand es nämlich für die Darstellung von *Salpetrigsäure-Methyläther* und *-Aethyläther* vortheilhaft, *Methyl-* resp. *Aethylalkohol* gegen *Amylnitrit* reagiren zu lassen. Zu dem Ende wurde für Methylnitrit ein Ballon gewählt, der in kaltem Wasser stand, welches gegen Ende der Operation erst langsam erhitzt wurde. Die Reaction vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur und läſst man dazu tropfenweise den Methylalkohol auf das Amylnitrit flieſsen. Die Dämpfe werden zunächst zur Abscheidung der mitgerissenen Verunreinigungen durch einen Kühler in ein leeres, mit Eis und Kochsalz gekühltes Gefäſs geleitet, aus welchem sie sodann durch einen zweiten, mit einer Mischung von Salzsäure und Kochsalz versehenen Kühler in ein gleichfalls mit dieser Mischung gekühltes Sammelgefäſs treten. In diesem verdichtet sich das Methylnitrit zu einer hellgelben, sehr beweglichen Flüssigkeit, welche bei gewöhnlicher Temperatur sogleich unter erheblicher Erniedrigung derselben verdampft. — Die Bereitung des *Salpetrigsäure-Aethyläthers* geschieht analog aus Aethylalkohol; in diesem Falle ist es natürlich nicht nöthig, die entsprechenden Gefäſse tiefer als auf 0° abzukühlen. Auch hier geht die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch nicht so energisch wie beim Methylnitrit vor sich und kann man daher rascher den Alkohol in das Entbindungsgefäſs flieſsen lassen.

Die Arbeit von Berthelot (2) über *Aethylperoxyd* ist auch in einem anderen Journal (3) erschienen.

H. Klinger (4) hat eine neue (5) Bildungsweise des *Trimethylsulfinjodids (Trimethylsulfinjodürs)* angegeben. Dasselbe entsteht, wenn man trockenes und pulverförmiges Arsensulfür mit der fünffachen Menge Jodmethyl während 20 Stunden auf

(1) Gazz. chim. ital. **12**, 435. — (2) JB. f. 1881, 504. — (3) Ann. chim. phys. [5] **27**, 229. — (4) Ber. 1882, 881. — (5) JB. f. 1877, 523.

100° erhitzt, neben rothen und grünschwarzen krystallisirten Verbindungen. Das Jodid läfst sich aus dem Gemenge durch Alkohol ausziehen.

Die Abhandlung von A. Freund (1) über *Trimethylenalkohol* und *Trimethylen* ist auch an einem anderen Orte (2) erschienen.

G. L. Schacht (3) fand, dafs *Glycerin Eisenoxydsalze* reduciren kann.

W. R. Dunstan (4) hat die von Senier und Lowe (5) beobachtete Wirkung von Borax gegen *Glycerin* zum Nachweis des letzteren nutzbar gemacht. Zu dem Ende bringt man als Indicator eine alkoholische Lösung von Phenolphtaleïn (6) an, welche durch Borax rosenroth gefärbt wird. Beim Zusatz von Glycerin geht die Masse in farblos über, beim Erhitzen erscheint die Rothfärbung wieder, um beim nachfolgenden Erkalten von Neuem zu verschwinden. Bei (zweckmäfsiger) Anwendung einer halbprocentigen Boraxlösung kann man auf diese Weise 2 Proc. Glycerin entdecken. — Uebrigens gaben auch andere polyatomige *Alkohole*, als *Mannit*, *Erythrit*, sowie *Dextrose*, *Lactose*, *Lävulose* diese Reaction mit Borax (7); ferner *Guajacol*, *Pyrogallol* und *Saligenin*; Rohrzucker giebt sie nicht. Ammoniumsalze dürfen in der Masse nicht zugegen sein.

G. Campani und D. Bizzarri (8) haben Ihre (9) Vorschrift zur Oxydation des *Glycerins* beziehungsweise Gewinnung der *Tartronsäure* (10) etwas abgeändert. Auf 50 g Glycerin verwenden Sie jetzt 67 g Permanganat, welches letztere allmählich im Lauf von drei Tagen zu der mit 300 g Kali und 6000 g Wasser versetzten Masse hinzuzufügen ist. Man läfst vier Tage hindurch bei der Temperatur + 9° bis 12° stehen. Neben der Tartronsäure (die übrigens in geringer Menge entsteht) sowie Oxalsäure, deren Bildung bereits erwähnt ist (9),

(1) JB. f. 1881, 512 und 347. — (2) Monit. scientif. [3] **12**, 206. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **13**, 256. — (4) Daselbst, 257. — (5) JB. f. 1878, 524. — (6) JB. f. 1880, 674. — (7) Vgl. JB. f. 1878, 517. — (8) Gazz. chim. ital. **12**, 1. — (9) JB. f. 1880, 787. — (10) JB. f. 1877, 701.

beobachtet man noch die Entstehung von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Kohlensäure. Etwas bessere Ausbeuten an Tartronsäure scheinen durch Anwendung folgender Verhältnisse gewonnen zu werden. 50 g Glycerin, 300 g Kali in 5 Litern Wasser, 70 g Permanganat und mit diesem allmählich so viel Wasser, dafs das Volum des Ganzen endlich 10 Liter beträgt. Die Reactionstemperatur mufs zwischen 2 und 10° schwanken. Aus der letzten Mutterlauge der mittelst Bleiacetat und sodann Schwefelwasserstoff gewonnenen Säure konnte noch ein *saures tartrons. Mangansalz*, wahrscheinlich $[CH(OH)=(COOH, COO)]_2Mn$ abgeschieden werden. Dasselbe ist nach Untersuchungen von Pantanelli triklin. a : b : c = 58,5 : 47 : 42. A = 45°10′; B = 73°30′; C = 128°20′. Beobachtete Formen : (010), (100), (011), $(30\bar{2})$. Gemessene Winkel : (010) : (100) = 128°20′, (100) : $(3\bar{4}0)$ = 133°25′, (010) : $(\bar{3}40)$ = 98°20′, (010) : $(30\bar{2})$ = 114°20′, (011) : $(\bar{3}02)$ = 131°40′. Die Krystalle sind meist nadelförmig nach (010) entwickelt. — Den Schmelzpunkt der Tartronsäure fanden Sie im Gegensatz zu Ihrer früheren Mittheilung bei 185°; bei 160° zwischen Uhrgläsern sublimirt sie schon in hübschen Krystallen.

Die Mittheilungen von S. Przybytek (1) über die Oxydation des *Glycerins* sind noch einmal in einem anderen Journal (2) erschienen. — Auch Werigo (3) hat Seine (4) Angaben über den gleichen Gegenstand an einem anderen Orte niedergelegt.

W. F. Loebisch und A. Loos (5) studirten die Einwirkung von Kohlenoxyd auf *Mononatriumglycerinat* (6). Dieses wurde aus völlig bei 175° wasserfrei gemachtem Glycerin dargestellt. Letzteres erleidet allerdings bei dieser Temperatur eine geringe Zersetzung, doch läfst sich nach dem Hinstellen über Schwefelsäure das zwar reine, aber etwas gelblich gefärbte Glycerin von dem schwarzbraunen Zersetzungsproduct abgiefsen.

(1) JB. f. 1881, 507. — (2) Bull. soc. chim. [2] **37**, 342 (Corresp.). — (3) Daselbst. — (4) JB. f. 1881, 506. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **84**, 1322. — (6) JB. f. 1872, 325; f. 1877, 529.

Dasselbe wird sodann in entsprechender Menge der bis 60° im Wasserstoffstrom abgekühlten Lösung des Natriumäthylats hinzugefügt, wonach sich die Reaction unter bedeutender Wärmeentbindung vollzieht. Man reinigt das so erhaltene Glycerinat durch Waschen mit absolutem Alkohol und rasches Abpressen; es ist sodann krystallalkoholhaltig und besitzt die Formel $C_3H_7NaO_3 . C_2H_6O$. In etwa 100 Thln. heifsen Alkohols ist es langsam löslich und scheidet es sich auch aus dieser Lösung langsam wieder aus und zwar nach Blaas in rhombischen Blättchen. Für die Reaction mit Kohlenoxyd wurde das Natriumglycerinat vom Krystallalkohol im Oelbade bei 180° befreit und sodann innerhalb eines Verbrennungsrohrs im Luftbade mit dem Gase bei 185 bis 190° in Berührung gebracht. Innerhalb 16 bis 24 Stunden war die Reaction beendet. Das Hauptproduct derselben bestand aus (10 Proc.) *Propylenglycol* (Siedepunkt 188 bis 189°), das in die Vorlage destillirte, während in der alkalischen Masse des Rohrs mit Sicherheit nur normale Buttersäure nachzuweisen war. Mit grofser Wahrscheinlichkeit liefsen sich aber aufserdem Methylalkohol und Ameisensäure als Nebenproducte constatiren; übrigens trat auch Kohlensäure auf.

Dieselben (1) stellten auf folgende Weise *Dinatriumglycerinat*, $C_3H_6Na_2O_3$, aus Mononatriumglycerinat (2) dar. Letzteres wird unter absolutem Alkohol fein zerrieben, sodann in diesem gelöst, der Lösung die berechnete Menge Natriumäthylat (2,95 g auf 6,95 g krystallisirtes krystallalkoholhaltiges Glycerinat $C_3H_7NaO_3 . C_2H_6O$) hinzugefügt und das Ganze mehrere Stunden am Rückflufskühler im Wasserstoffstrom gekocht. Vom Rohproduct wird der Alkohol im Oelbade (schliefslich bei 180°) abgetrieben und auf die Weise der neue Körper in glänzend weifsen, feinporigen Stückchen erhalten, welche leicht zu krystallinischem Pulver zerfallen. Der Körper ist überaus hygroskopisch und wird daher zweckmäfsig in dem zur Darstellung verwendeten, mit Wasserstoff gefüllten Gefäfse aufbewahrt; er schmilzt bei 220° unter beginnender Zersetzung

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 84, 1108. — (2) JB. f. 1877, 529.

und scheint bei 270° völlig (unter Entstehung einer braunen Flüssigkeit) zu zerfallen.

A. P. N. Franchimont (1) fand, daſs bei der Einwirkung von *Essigsäureanhydrid* auf *Epichlorhydrin* bei 180° im Rohr nach Truchot (2) sich nicht wesentlich Monochlordiacetin, sondern ein Gemenge von *Glycerindichlormonoacetin* und Triacetin bilde, welches durch Fractionirung nicht leicht zu trennen ist. Zur Aufklärung dieser eigenthümlichen Reaction, nach welcher es wahrscheinlich schien, daſs sich hierbei Acetylchlorid bilde, hat Er *Propylchlorid* auf Essigsäureanhydrid bei 180° im Rohr wirken lassen, aber constatirt, daſs hierbei eine Umsetzung nicht stattfand, wenigstens Acetylchlorid nur in Spuren auftrat. — In gleicher Weise wie Essigsäureanhydrid allein reagirt dieses in Gemeinschaft mit Natriumacetat auf Epichlorhydrin, nur geht die Einwirkung hierbei schon bei niedrigerer Temperatur im offenen Gefäſs vor sich.

P. van Romburgh (3) lieſs *Benzoësäureanhydrid* auf *Epichlorhydrin* reagiren und zwar bei 180° 7 bis 8 Stunden hindurch im Rohr, wodurch Er *Glycerintribenzoïcin* $CH_2(C_7H_5O_2)-CH(C_7H_5O_2)-CH_2(C_7H_5O_2)$ erhielt (4). Dasselbe krystallisirt allmählich aus dem erkalteten Rohproduct aus und kann man es sodann aus Aether oder besser aus 60procentigem Alkohol umkrystallisiren. Im reinen Zustande bildet der Körper farblose, bei 74° schmelzende Nadeln, die durch alkoholisches Kali leicht verseift werden zu Glycerin und Benzoësäure, welche beide Producte besonders nachzuweisen waren. Oberhalb 250° zersetzt er sich; seine Dichte beträgt 1,228 bei 12° und erwies er sich auſserdem als inactiv gegen das Licht. — Neben dem Tribenzoïcin scheint sich bei der obigen Reaction in geringer Menge noch Dichlormono- und Monochlordibenzoïcin zu bilden.

L. Henry (5) berichtete über die Darstellung von *α-Monochlorallylalkohol*, $CH_2=CCl-CH_2OH$, aus *Epidichlorhydrin*, CH_2

(1) Rec. Trav. chim. **1**, 43. — (2) JB. f. 1865, 503. — (3) Rec. Trav. chim. **1**, 46. — (4) Berthelot, Tribenzoycin : JB. f. 1854, 449. — (5) Compt. rend. **95**, 849.

=CCl–CH_2Cl (1), welches dazu mit einer verdünnten Kalilauge einige Stunden hindurch gekocht wird. Nach der Operation destillirt man einfach den Alkohol aus der Masse ab. Derselbe stellt eine farblose dickliche Flüssigkeit vor mit dem Siedepunkt 136° unter einem Druck von 763 mm und dem spec. Gewicht 1,164 bei 19°, die sich ziemlich leicht in Wasser löst. Der entsprechende *Essigäther* CH_2=CCl–$CH_2OC_2H_3O$ (mittelst Acetylchlorid bereitet) siedet bei 145° und besitzt einen sehr frischen (? *F.*) Geruch. Das mittelst Phosphortribromür aus dem Alkohol gewonnene *α-Monochlorallylbromid*, CH_2=CCl–CH_2Br, siedet bei 121°. Durch Rhodankalium entsteht aus dem obigen Epidichlorhydrin (*α-Monochlorallylchlorid*) das *Sulfocyanat*, ein bei 180 bis 181° siedender, anfänglich farbloser, nach Senf riechender Körper, der sich indefs mit der Zeit bräunt. Er liefert mit Ammoniak ein Sulfocarbamid *(Thiosinnamin)* vom Schmelzpunkt 90 bis 91°. Behandelt man mit α-Monochlorallylchlorid mit Salpeterschwefelsäure unter Abkühlen, so entsteht *Salpetersäure-α-Monochlorallyläther*, CH_2=CCl–CH_2NO_3, eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die in Wasser untersinkt; durch Erhitzen des ersteren mit conc. Schwefelsäure scheint Brenztraubenalkohol (2) zu entstehen. — Mit *unterchloriger Säure* verbindet sich α-Monochlorallylalkohol leicht direct. — Der *Essigäther* des *β-Monochlorallylalkohols* (3) bildet sich nach Henry auch durch Einwirkung von Aethyloxychlorid, C_2H_5OCl, auf den Alkohol. Während dieser, auf die Haut gebracht, leicht Blasen zieht, besitzt der isomere α-Monochlorallylalkohol (4) diese Eigenschaft nicht.

Hanriot (5) hat Seine (6) Untersuchungen über die Einwirkung von Salzsäure auf *Aldehyd*, beziehungsweise das *Aethylidenoxychlorür* (symmetrischer *Dichloräther*, CH_3–C(HCl)–O–C(HCl)–CH_3, auch an einem anderen Orte niedergelegt. Natrium-

(1) JB. f. 1872, 333. — (2) JB. f. 1872, 456. — (3) Aus Dichlorpropylen (β-Monochlorallylchlorid, JB. f. 1881, 591); JB. f. 1875, 271. — (4) Dieser JB. S. 440. — (5) Ann. chim. phys. [5] **25**, 219. — (6) JB. f. 1881, 586, wo statt Henriot zu lesen ist Hanriot.

äthylat reagirt auf das Aethylidenoxychlorür unter Bildung eines Productes der Formel $CH_3C(HCl)-O-CH(OC_2H_5)CH_3$. Um dieses zu erhalten, verfährt man derart, dafs man 65 g Natrium in Alkohol löst, die Lösung bei 100° im Vacuum verdampft, sodann 150 g Aethylidenoxychlorür, in 2 Vol. Aether gelöst, hinzubringt und das Ganze eine Stunde hindurch kocht. Vom Rohproduct destillirt man den Aether ab, giefst sodann Wasser hinzu, hebt die aufschwimmende Schicht ab, trocknet und rectificirt. Der bei 146° siedende Antheil des Destillats stellt den neuen Körper vor, während aufserdem noch etwas Acetal vom Siedepunkt 106° übergeht.

Br. Pawlewski (1) machte einige Angaben über *Trimethylcarbinol (Pseudobutylalkohol)* (2). Nicht nur bei 100° sowie 180° zeigte es die normale *Dampfdichte* (gef. 2,54 resp. 2,58; ber. 2,56), sondern es liefs sich auch ohne Zersetzung die *kritische Temperatur* desselben bestimmen. Diese betrug 234,9°. Selbst bei 337° (Temperatur des schmelzenden Blei's) in einer Kohlensäureatmosphäre erlitt es keine Zersetzung, so dafs auch durch diese Operation die normale Dichte gefunden wurde. Demzufolge ist das Trimethylcarbinol ein sehr beständiger Körper.

K. Foerster (3) fand im rohen *Fuselöl* einen Aldehyd: *Furfurol* auf, welcher nach Ihm die Ursache der Rothfärbung ist, welche ersteres beim Behandeln mit Anilin und Salzsäure (4) zeigt. Das Furfurol wurde in üblicher Weise mittelst unterschwefligs. Natrium aus dem Fuselöl ausgeschüttelt und nach bekannten Methoden gereinigt.

Rizza (5) erhielt, einer kurzen Notiz zufolge, durch Einwirkung von (2 Mol.) *Chloral* auf (5 Mol.) *Zinkmethyl* einen neuen Alkohol: *Dimethylisopropylcarbinol*, $OH-C\equiv[(CH_3)_2, -CH(CH_3)_2]$. Nähere Angaben über diesen Körper fehlen.

(1) Ber. 1882, 3034. — (2) JB. f. 1873, 332. — (3) Ber. 1882, 230. — (4) JB. f. 1880, 1206 (Jorissen); vgl. auch Schiff, JB. f. 1880, 707; Stenhouse, JB. f. 1870, 763. — (5) Bull. soc. chim. [2] 38, 164 (Corresp.).

B. S. Burton (1) erhielt nach der Methode von Conrad und Limpach (2) *Monopropylacetessigäther*, CH_3–CO–$CH(C_3H_7)$–$COOC_2H_5$, durch Einwirkung von 27 g Natrium in 270 g absolutem Alkohol auf 152,7 g Acetessigäther und 206 g Propyljodid. Der neue Körper siedet bei 208 bis 209° und besitzt das spec. Gewicht 0,981 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°. *Dipropylacetessigäther*, CH_3–CO–$C(C_3H_7)_2$–$COOC_2H_5$, entsteht in entsprechender Weise aus 27 g Natrium, 270 g Alkohol, 202,2 g Monopropylacetessigäther und 200 g Propyljodid. Dieser Aether siedet bei 235 bis 236° und besitzt das spec. Gewicht 0,9585 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°. Bei der Verseifung dieser Körper mit Kali erhält man in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Wislicenus (3) eine Spaltung, unter Bildung von Fettsäuren und Ketonen; von jenen entstand aus Dipropylacetessigäther durch 15procentiges alkoholisches Kali auf dem Wasserbade *Dipropylessigsäure*, $(C_3H_7)_2$ CH–COOH, welche aus der von dem obenschwimmenden Keton (Dipropylketon) befreiten Salzlösung in üblicher Weise gewonnen wurde. Dieselbe zeigt eine farblose ölige Flüssigkeit vom Siedepunkt 219,5° und der Dichte 0,9215 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°. Der aus dem Silbersalz mittelst Jodäthyl dargestellte *Aethyläther*, $(C_3H_7)_2$CH–$COOC_2H_5$, ist ein angenehm riechendes farbloses Liquidum vom Siedepunkt 183°. Das andererseits aus Dipropylacetessigäther entstehende *Dipropylketon*, CH_3–CO–$CH(C_3H_7)_2$, stellt nach dem Abheben von der Salzmasse, Trocknen und Destilliren eine zwischen 173 und 174° siedende farblose Flüssigkeit vor, welche anscheinend eine krystallinische Verbindung mit Natriumdisulfit nicht bildet. — Durch Einwirkung von Natrium auf Dipropylacetessigäther in der Art, daſs man von Zeit zu Zeit die freie Säure durch Schwefelsäure neutralisirt, entsteht *Dipropylessigsäure*, die durch das Silbersalz charakterisirt wurde. Dipropyl-β-oxybuttersäure tritt nicht hierbei auf. — Im Anschluſs an obige Untersuchungen

(1) Am. Chem. J. 3, 385; 4, 27. — (2) JB. f. 1878, 706. — (3) JB. f. 1877, 687.

theilt Derselbe noch folgende Reactionen mit. Läfst man Phosphorpentachlorid auf *diäthyl-β-oxybutters.* Natrium (1) bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid wirken, so erhält man *Diäthylessigsäure* (2) und diese entsteht auch aus Diäthyl-β-oxybuttersäure mittelst Jodwasserstoffsäure im Rohr bei 120° oder selbst bei gewöhnlicher Temperatur, sowie mittelst Bromwasserstoffsäure in letzterer Weise. *Diäthylacetessigäther* (3), nach der Methode von Conrad und Limpach (4) gewonnen (Siedepunkt 210 bis 212°), gab mit Phosphorpentachlorid (67,2 g auf 30 g Aether) auf dem Wasserbade unter Abspaltung von Methylchlorid ein öliges Product der Formel $C_7H_{11}ClO_2$. Letzteres ging durch Behandlung mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung neben einem nicht weiter untersuchten Körper zum gröfsten Theil in die oben erwähnte Diäthylessigsäure über. Es scheint hiernach, dafs der Körper $C_7H_{11}ClO_2$ eine *lacton*artige Verbindung etwa der Formel $O=[-CHCl-C(C_2H_5)_2-CO-]$ sei.

Analog der Bereitung von Methyl- und Propyldiallylcarbinol (5) hat A. Smirensky (6) das *Aethyldiallylcarbinol (Diallyläthylcarbinol)*, $[C_2H_5, (C_3H_5)_2]{\equiv}COH$, dargestellt. Der Körper stellt eine farblose, nach seinen Homologen riechende Flüssigkeit vor vom Siedepunkt 175 bis 176° unter 743,5 mm (bei 0°), die das spec. Gewicht 0,8776 bei 0° und 0,8637 bei 17° (bezogen auf Wasser von 0°) besitzt. Ihr Ausdehnungscoëfficient für 1° zwischen 0 und 17° beträgt 0,00095. Durch Oxydation mit einer 5procentigen Permanganatlösung entstand neben einer anderen nicht flüchtigen Säure Oxalsäure.

A. Fauconnier (7) beschrieb ein sogenanntes zweites *Anhydrid* des *Mannits* (besser Anhydrid des *Mannitans*) der Formel $C_6H_{10}O_4$, welches Er auf die Weise erhielt, dafs Er Mannit der trockenen Destillation im Vacuum unterwarf, die erhaltene gelbbraune Masse filtrirte und von Neuem unter ver-

(1) Diäthyl-β-oxybuttersäure, JB. f. 1877, 718. — (2) JB. f. 1878, 724. — (3) JB. f. 1877, 687. — (4) JB. f. 1878, 706. — (5) JB. f. 1876, 355 u. f. 1878, 531. — (6) Bull. soc. chim. [2] **37**, 541 (Corresp.). — (7) Compt. rend. **95**, 991.

mindertem Druck destillirte. Das bei 176° unter 0,03 mm Druck Uebergehende bildet den Körper $C_6H_{10}O_4$, der zunächst einen Syrup darstellt, später aber zu voluminösen, anscheinend klinorhombischen Krystallen vom Schmelzpunkt 87° erstarrt. Unter gewöhnlichem Druck siedet er mit partieller Zersetzung bei 240°; in den gebräuchlichen Mitteln ist er leicht löslich, Wasser bindet er selbst beim Erhitzen nicht, Brom verwandelt ihn in der Wärme in eine harzartige Substanz. Erhitzt man ihn 8 Stunden hindurch mit dem dreifachen Gewicht Essigsäureanhydrid zum Sieden, so entsteht das *Diacetylderivat* $C_6H_8O_4(OC_2H_3)_2$, eine dickliche, fast farblose Flüssigkeit, die unter dem Druck von 28 mm zwischen 197 und 198° kocht. Eine weitere Substitution mit Acetyl scheint nicht geleistet werden zu können. Phosphoroxychlorid reagirt nicht auf das Mannitananhydrid; Phosphorpentachlorid verwandelt es jedoch in das *Dichlorhydrin* $C_6H_8O_2Cl_2$, hexagonale Blättchen, die in Aether leicht, ziemlich in Alkohol und nicht in Wasser löslich sind, mit dessen Dämpfen sie aber destilliren. Der Schmelzpunkt derselben beträgt 49°, der Siedepunkt 143° unter 43 mm. Erhitzt man die Verbindung $C_6H_{10}O_4$ vier Stunden hindurch mit einem Gemenge von Jodäthyl und conc. Kali auf 120°, so erhält man das *Monoäthylderivat* $C_6H_9N_4C_2H_5$; eine farblose, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 165° unter 17 mm.

Dem Bericht von W. Markownikoff und J. Kablukoff (1) über das *Hexylglycerin* wäre nach einer anderen Quelle (2) noch hinzuzufügen, dafs dasselbe bei 0° die Dichte 1,1012 besitzt. Das entsprechende *Triacetin* $C_6H_{11}(OC_2H_3O)_3$ (Siedepunkt 280 bis 285°) besitzt das spec. Gewicht 1,1087 bei 0° und den Ausdehnungscoëfficienten 0,000873.

(1) JB. f. 1881, 514. — (2) Chem. Centr. 1882, 36 (Ausz.); Bull. soc. chim. [2] **37**, 346 (Corresp.).

Aromatische Alkohole.

H. Klinger (1) fand, dafs das sogenannte *Sulfobenzol* (2) sowohl mit dem von Böttinger (3) aus Benzalchlorid dargestellten *Thiobenzaldehyd* (*Benzalsulfid*), als mit dem gewöhnlichen *Benzyldisulfid* identisch sei. Da die physikalischen Eigenschaften der Körper übereinstimmten, war nur zu constatiren, dafs in der That nach folgenden Gleichungen aus Benzalchlorid sich Benzyldisulfid zu bilden im Stande sei: I. $C_6H_5CHCl_2 + 2 KSH = C_6H_5CHS + H_2S + 2 KCl$; II. $3 C_6H_5CHS + KHS = (C_6H_5CH_2)_2S_2 + C_6H_5CS_2K$. Es mufste in Folge dessen die Säure $C_6H_5CS_2H$ (*Dithiobenzoësäure*) (4) unter den Reactionsproducten obiger Körper sich vorfinden. Diefs war in der That bei Anwendung von 1 Mol. Benzalchlorid auf 7 Mol. Kaliumsulfhydrat (in conc. alkoholischer Lösung) zu constatiren und wurde die Dithiobenzoësäure durch das Bleisalz charakterisirt. Von dem Benzyldisulfid stellte Er noch das *Argentonitrat*, $(C_6H_5CH_2)_2S_2 . AgNO_3$, mittelst gesättigter alkoholischer Lösungen der Componenten dar: glänzende federartige, in Wasser leicht, in Alkohol etwas weniger lösliche Krystalle. Der obigen Gleichung II zu Folge gelang es auch, aus *α-Thiobenzaldehyd* (5) durch Erhitzen mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat in fast theoretischer Menge Benzyldisulfid zu erhalten; β-Thiobenzaldehyd wird dagegen von dem Sulfid kaum angegriffen. Wahrscheinlich entsteht ferner nach Gleichung I die Schwefelwasserstoffverbindung eines Benzothioaldehyds $(C_6H_5CSH)_2 . H_2S$ aus Benzalchlorid (1 Mol.) und alkoholischem Kaliumsulfhydrat (2 Mol.).

M. Wallach (6) erhielt den *Kohlensäureäther* des *Isohydrobenzoïns*, $(C_6H_5-\overset{|}{C}(OH)-\overset{|}{C}(OH)-C_6H_5)=CO$, als Er in die absolut-ätherische Lösung äquivalenter Mengen *Benzaldehyd* und *Chlorkohlensäureäther* allmählich Natriumamalgam im Ueber-

(1) Ber. 1882, 861. — (2) Fleischer, JB. f. 1866, 603. — (3) JB. f. 1879, 556. — (4) JB. f. 1868, 582. — (5) JB. f. 1877, 612. — (6) J. pr. Chem. [2] 25, 262.

schufs eintrug. Das Reactionsgefäfs verbindet man mit einem Rückflufskühler und nach Beendigung der bei gewöhnlicher Temperatur sich vollziehenden Einwirkung erhitzt man mehrere Stunden hindurch. Später wird die Masse heifs auf ein Absaugefilter gebracht und nach dem Erkalten aus dem Filtrat der neue Körper in Krystallen erhalten, die man aus Alkohol reinigt. Aus der ersteren Mutterlauge kann man noch weitere Mengen der Verbindung gewinnen. Dieselbe (farblose monokline Blättchen) schmilzt bei 110° und giebt beim Kochen mit alkoholischem Kali neben kohlens. Salz Isohydrobenzoïn (Schmelzp. 119°). In kochendem Wasser ist sie wenig, in heifsem Alkohol und Aether sowie kaltem Benzol leicht, in Schwefelkohlenstoff nicht löslich; zum Theil ist sie ohne Zersetzung sublimirbar.

H. v. Niederhäusern (1) erhielt durch trockene Destillation von *Phenylcalcium* das von Hofmeister (2) beschriebene *Diphenylenoxyd*. Zur Darstellung des Calciumphenylats bedient man sich des gelöschten Kalks, welcher 24 Stunden hindurch mit einer ätherischen Lösung von Phenol unter häufigem Schütteln hingestellt wird; von der erhaltenen Masse wird der Aether bis zur teigigen Beschaffenheit abdestillirt und sodann jene in einer Schale bis zur körnigen Beschaffenheit eingetrocknet. Das Phenylat besitzt Rosafarbe. Das Destillat desselben (rohes Diphenylenoxyd) kann zur Reinigung nach Zugabe überschüssiger Natronlauge, worin es sich gröfstentheils löst, mit Wasserdampf destillirt werden; in der Vorlage sammelt sich sodann reines Diphenylenoxyd an. — Analog entstand aus dem *α-Naphtylcalcium* (dem Phenylcalcium analog bereitet) neben Naphtalin *α-Dinaphtylenoxyd (α-Dinaphtylenäther)* (3), welches übrigens beim Destilliren des alkalisch gemachten Productes mit Wasserdampf im Rückstande verbleibt und im luftverdünnten Raum zu destilliren beziehungsweise später aus Aether-Alkohol zu reinigen ist. — *β-Naphtylcalcium* giebt bei gleicher Behandlung (viel) Naphtalin und (wenig) *β-Dinaphtylenoxyd* (4) neben einem

(1) Ber. 1882, 1119. — (2) JB. f. 1870, 551. — (3) JB. f. 1880, 689. — (4) Daselbst, 690.

neuen Körper, der nach der Destillation mit Wasserdampf im Retortenrückstand sammt dem Dinaphtylenoxyd verbleibt, aber von diesem durch Behandlung mit Benzol, worin er wenig löslich ist, getrennt werden kann. Dieser Körper besitzt die Formel $C_{21}H_{14}O$, zeigt farblose Nadeln oder perlmutterglänzende Blätter von grünlichem Schimmer und dem Schmelzpunkt 300 bis 305°, löst sich sehr wenig in heifsem Eisessig und etwas mehr in heifsem Benzol. — Destillirt man *Natriumphenylat* mit Natriummetaphosphat, so erhält man neben etwas *Methylendiphenylenoxyd* (1) nach folgender Gleichung *Diphenyläther* (2): $2C_6H_5ONa + 2NaPO_3 = (C_6H_5)_2O + Na_4P_2O_7$. Letzterer geht zunächst als Oel über, während das Methylenderivat sich im Kühler als fester Körper abscheidet.

G. Rousseau (3) versuchte nach der Reimer-Tiemann-schen Reaction (4) aus *β-Naphtol* mit Chloroform (5) in Gegenwart von Alkali einen entsprechenden Aldehyd darzustellen, erhielt indefs statt desselben einen zweiwerthigen *Alkohol* der Formel $C_{22}H_{14}O_2$. Um diesen zu bereiten, bringt man in ein Gefäfs am aufsteigenden Kühler 300 g β-Naphtol, 200 g Aetznatron, 4 Liter Wasser, erhitzt im Wasserbade auf 50° und läfst nun allmählich 300 g Chloroform zufliefsen, wodurch eine heftige Reaction unter Entbindung von Kohlenoxyd eintritt. Die Masse geht von indigblauer allmählich in gelblichweifse Farbe über; nach Verlauf einer Stunde giebt man in kleinen Antheilen 100 g Aetznatron in conc. Lösung hinzu, sowie 100 g Chloroform, erhitzt wieder eine Stunde hindurch und zwar auf 60° und destillirt endlich von der Masse das Chloroform ab. Der in dieser entstandene Niederschlag wird gesammelt, mit heifsem Wasser gewaschen, anfangs mit Alkohol behandelt, welcher ein braunes Harz löst, und später mit Benzol oder Aether, welche andere Verunreinigungen fortnehmen. Das zurückbleibende weifse Pulver stellt den Körper der Formel $C_{22}H_{14}O_2$ vor, welcher bei

(1) JB. f. 1881, 519. — (2) Phenyläther, JB. f. 1870, 550. — (3) Compt. rend. **94**, 133; **95**, 232. — (4) JB. f. 1876, 485. — (5) Vgl. Kauffmann, diesen JB.: Naphtolaldehyd.

280° unter Zersetzung schmilzt, wenig in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure, sowie etwas reichlicher löslich ist in Aether und Petroleumäther. In wässerigen oder alkoholischen Alkalien löst er sich nicht, Schwefelsäure nimmt ihn indefs beim Erwärmen zu einer blutrothen, schön grün fluorescirenden Flüssigkeit auf. Zur Darstellung des *Essigäthers*, $C_{22}H_{12}O_2(C_2H_3O)_2$, kocht man den Alkohol eine Stunde hindurch am Rückflufskühler mit 8 bis 10 Thln. Essigsäureanhydrid; ersterer krystallisirt in feinen seideglänzenden, bei 192,5° schmelzenden Nadeln, die in Benzol sehr leicht, in Alkohol wenig löslich sind. Der *Aether* $C_{22}H_{12}O$ des neuen Alkohols entsteht aus diesem sowohl mittelst Phosphorpentachlorid, als aus den sogleich zu beschreibenden Halogenderivaten desselben mit kochendem Aethylalkohol. Dieser Aether ist in Alkohol wenig, ziemlich in Benzol löslich, krystallisirt in ambrafarbenen, zu Büscheln vereinigten Nadeln und schmilzt bei 198,5°. Das *Bromhydrin*, $C_{22}H_{12}OHBr$, bildet sich leicht durch Aufkochen von conc. Bromwasserstoffsäure mit dem Glycol $C_{22}H_{14}O_2$. Die Masse färbt sich dabei dunkelroth und es scheidet sich das Bromderivat beim Erkalten in grünen metallglänzenden Nadeln der Formel $C_{22}H_{12}(OH)Br . HBr . 3 H_2O$ aus. Krystallisirt man dasselbe aus Eisessig um, so erhält man grün-bronzefarbene Nadeln einer etwas anderen Zusammensetzung : $C_{22}H_{12}(OH)Br . C_2H_4O_2$. In analoger Weise erhält man durch Erhitzen des Glycols mit Chlorwasserstoffsäure während einiger Stunden auf 160° das *Chlorhydrin*, $C_{22}H_{12}(OH)Cl . HCl . 3H_2O$, in Krystallen von Chromsäurefarbe, welche ihrerseits durch Umkrystallisiren aus Eisessig in die Verbindung $C_{22}H_{12}(OH)Cl . C_2H_4O_2$ übergehen. Jodwasserstoffsäure wirkt nicht analog Brom und Chlorwasserstoff auf das Glycol ein; es bildet sich mittelst jener im Gegentheil ein *Trijodderivat* der Formel $C_{22}H_{12}(OH)J . J_2$, welches auch aus dem Glycoläther $C_{22}H_{12}O$ mittelst Jodwasserstoffsäure bei 160° erhalten wird. Es zeigt ein krystallinisches grünbraunes Pulver, das in den meisten Lösungsmitteln wenig löslich ist und sich oberhalb 100° zersetzt. Brom in Schwefelkohlenstoff wirkt auf den Alkohol analog Jodwasserstoff unter Bildung des *Tribromderivats*

$C_{22}H_{12}(OH)Br.Br_2$, und dieses entsteht auch, wenn man Brom zur Lösung des oben beschriebenen Bromhydrins in Eisessig hinzufügt. Aus der Wirkung des Broms in Schwefelkohlenstofflösung schliefst Er, dafs der in Rede stehende Alkohol ein *tertiärer* sei, obschon Er die nach Hell und Urech (1) in einem solchen Fall aus dem Schwefelkohlenstoff sich bildende Schwefelsäure nicht nachwies. Schwefelsäure giebt mit dem Alkohol eine *Sulfosäure*, $C_{22}H_{12}(OH)SO_3H . H_2SO_4 . H_2O$, welche in braunrothen Blättchen krystallisirt; Salpetersäure den *Salpeteräther*, $C_{22}H_{12}(ONO_2)_2$, in rothen, bei 190° schmelzenden Nadeln, wahrscheinlich neben einem harzartigen Monoäther. Durch Kochen mit Wasser erleiden sämmtliche beschriebenen Derivate des Glycols $C_{22}H_{14}O_2$, nur mit Ausnahme des Trijodderivats und des Essigäthers, eine derartige Zersetzung, dafs der oben beschriebene Aether $C_{22}H_{12}O$ entsteht. In kleiner Menge tritt letzterer auch bei der Reaction von Chloroform gegen β-Naphtol auf. Unterwirft man die Monoderivate des Glycols der Einwirkung von alkoholischem Kali, so entsteht der *Aethyläther*, $C_{22}H_{12}(OH)OC_2H_5$, ein bei 144° schmelzender Körper. — In einer anderen (2) Mittheilung über diesen Gegenstand führte Derselbe aus, dafs bei der Einwirkung von *Chloroform* auf *β-Naphtol* in obiger Weise aufser den erwähnten Körpern und dem von Kauffmann (3) dargestellten β-Naphtolaldehyd noch ein *einatomiger Alkohol* $C_{22}H_{14}O$ und ein in Alkali lösliches Harz entstehe. Letzterer Alkohol bildet sich hauptsächlich bei Gegenwart ungenügender Mengen (zur Lösung des Naphtols) von Alkali. Das oben abgehandelte *Glycol* $C_{22}H_{14}O_2$ scheint aus dem β-Naphtolaldehyd $C_{11}H_8O_2$ einerseits durch Condensation, andererseits durch Wegnahme von Hydroxyl entstanden zu sein und giebt Rousseau ihm demzufolge die Formel eines tertiären Alkohols $(-C_{10}H_6-COH=)\equiv(=COH-C_{10}H_6-)$ = *β-Dinaphtylencarbinol*.

(1) Dieser JB. S. 255 f. — (2) Compt. rend. **95**, 39. — (3) Dieser JB.: aromatische Aldehyde.

Phenole.

A. Liebmann (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *Synthese homologer Phenole* fortgesetzt. Zur besseren Ausbeute an *Isobutylphenol* empfiehlt Er, das Gemenge von Phenol, Isobutylalkohol und Zinkchlorid so lange mit starker Flamme zu erwärmen, bis ein in die Flüssigkeit eingesenktes Thermometer 180° zeigt und nach Eintritt der bei dieser Temperatur kommenden Reaction (die etwa 45 Minuten lang dauert) die Wärmezufuhr zu mäfsigen u. s. w. Durch Hinstellen einer Lösung dieses Phenols in kalter rauchender Schwefelsäure während mehrerer Tage bildet sich daraus *Isobutylphenolsulfosäure*, deren *Baryumsalz*, $[C_6H_3(OH, C_4H_9)-SO_3]_2Ba$, mit dieser Zusammensetzung durch Verwitterung der anfänglich erhaltenen Warzen ($+ 2 H_2O$) im Exsiccator gewonnen wird. — *Amylphenol*, $C_6H_4(C_5H_{11})OH$, läfst sich in analoger Weise vortheilhaft, obschon nicht in reichlicher Ausbeute, darstellen; später indefs verfährt man zur Reinigung des Rohproducts mit der Modification, dafs man nicht direct destillirt, sondern zunächst mit Natronlauge das Phenol auflöst, die aufschwimmenden Kohlenwasserstoffe fortnimmt, die alkalische Lösung zur Entfernung geringer Mengen von entstandenem Phenylamyläther mit Wasserdampf behandelt, danach mit Salzsäure ausfällt und das abgeschiedene Oel trocknet und rectificirt. Der Siedepunkt (248 bis 250°) des reinen Amylphenols wurde bereits erwähnt, der Schmelzpunkt liegt zwischen 92 und 93°; aus kochendem Wasser krystallisirt es in langen Nadeln. — Das früher (3) von Paternò dargestellte sowie neuerdings (4) von Rennie studirte *Benzylphenol* läfst sich gleichfalls analog den oben beschriebenen Phenolen erhalten; den Siedepunkt desselben fand Er jetzt (5) bei 325 bis 330° im Kohlensäurestrom resp. 200 bis 210° im Vacuum. Für die Reaction bedarf es, selbst für heftige Einwirkung, nur einer geringen Menge von Chlorzink

(1) Ber. 1882, 150, 1990. — (2) JB. f. 1881, 567. — (3) JB. f. 1872, 405. — (4) Dieser JB. weiter unten. — (5) Vgl. JB. f. 1881, 568.

und läfst sich auch statt des Benzylalkohols Benzylchlorid in entsprechender Menge verwenden. — Den Siedepunkt des *Isobutylphenol-Aethyläthers* (1) bestimmte Er jetzt zu 241 bis 242°; derselbe scheint bei der Nitrirung einen gegen 300° siedenden Nitroäther zu liefern. — Auch *Isoamylphenol-Aethyläther* (Siedepunkt 259 bis 261°) wurde dargestellt; derselbe giebt gleichfalls einen, wie es scheint, oberhalb 300° siedenden Nitroäther. — Läfst man *Salicylsäure* (1 Mol.) auf *Butylalkohol* (2 Mol.) bei Gegenwart von Chlorzink reagiren, so scheint sich zwar eine homologe Salicylsäure zu bilden; das Product zerfiel indefs bei der Destillation derart, dafs Butylphenol (unter Abspaltung von Kohlensäure ?) resultirte.

V. Merz (2) hat die von Merz und Weith (3) begonnenen Versuche der Umwandlung von *Phenolen* in Amine fortgesetzt. Nach Ihm und Calm ist es nicht nöthig, zur Darstellung des *m-Oxydiphenylamins* (4) Chlorzinkanilin zu nehmen. Anilin allein giebt mit Resorcin bei 300° ebenfalls die Substanz. Nimmt man statt des letzteren Hydrochinon, so erhält man zwei Körper : *p-Oxydiphenylamin* und *Phenylendiphenyldiamin*, $C_6H_4(NHC_6H_5)_2$, von denen der letztere in Alkalien völlig unlöslich ist. In diesen löst sich indefs das p-Oxydiphenylamin, sowie gleichfalls in heifsen verdünnten Säuren; es ist ferner ziemlich in heifsem Wasser und Petroleumäther, leicht in Benzol, Alkohol und Aether löslich. Aus Petroleumäther krystallisirt es in glänzenden Schuppen vom Schmelzpunkt 68,5 bis 69°, die unzersetzt destilliren. Das Diamin löst sich in Wasser nicht, in anderen Mitteln leicht. Am besten krystallisirt es aus Petroleumäther und zwar in weifsen glänzenden Plättchen vom Schmelzpunkt 152°. — Durch Erhitzen von *Orcin* mit Anilin-Calcium entsteht nach Ihm und Buch *Oxytolylphenylamin*, $C_7H_6(OH)-NHC_6H_5$, in gröfserer Ausbeute. Diese Verbindung krystallisirt aus Petroleumäther oder viel Wasser in glänzenden, bei 79° schmelzenden Schuppen. — In Gemeinschaft mit Benz

(1) Vgl. JB. f. 1881, 568. — (2) Chem. News **45**, 237. — (3) JB. f. 1881, 454. — (4) Daselbst, 455.

erhielt Er ferner aus *β-Naphtol* und α-Naphtylamin *α-β-Dinaphtylamin*, das aus einem Gemisch von Alkohol und Aether in glasglänzenden dicken Prismen vom Schmelzpunkt 110 bis 111° erscheint. Das *Acetylderivat*, $(C_{10}H_7)_2NC_2H_3O$, fällt aus Alkohol in dicken, bei 124,5 bis 125° schmelzenden Nadeln aus; die *Pikrinsäureverbindung*, $(C_{10}H_7)_2NH . 2 C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet braunschwarze glänzende, zwischen 172 und 173° schmelzende Nadeln. — Von Ihm und Walder wurde aus *β-Dinaphtol* mit Chlorzinkammon bei 300° die Verbindung $NH=(C_{20}H_{12})_2=NH$ dargestellt, welche aus einem Gemisch von Aether und Petroleumäther in keilförmigen farblosen glänzenden Nadeln sich abscheidet. Sie schmilzt bei 157° und giebt mit Acetylchlorid das *Acetylderivat*, $(C_{20}H_{12})_2N_2(C_2H_3O)_2$, weifse, bei 144° schmelzende Nadeln. Die *Pikrinsäureverbindung*, $(C_{20}H_{13}N)_2 . 4 C_6H_2(NO_2)_3OH$, zeigt schwarze glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 216 bis 217°. In analoger Weise giebt β-Dinaphtol mit Chlorzinkanilin den Körper $C_6H_5N=(C_{20}H_{12})_2=NC_6H_5$, der aus Benzol, Alkohol oder Aether in glänzenden, bei 144° schmelzenden Nadeln oder Prismen anschiefst. Die *Pikrinsäureverbindung* $(C_{26}H_{17}N)_2 . 4 C_6H_2(NO_2)_3OH$, aus Benzol krystallisirende braunrothe Nadeln, schmilzt bei 169°. — Auch mit *Alkoholen* (1) wurden weitere Versuche gemacht. In Gemeinschaft mit Benz stellt Er aus absolutem Alkohol und Chlorzinkanilin bei 260 bis 280° einen Körper dar, der sich mit *p-Monoamidoäthylbenzol (p-Aethylamidobenzol)* identisch erwies. Sein Siedepunkt liegt bei 214°, der Schmelzpunkt seines Acetylderivats bei 94,5 bis 95°. Analog dieser Verbindung liefs sich *Monoamidoäthyltoluol (Aethylamidotoluol)*, $C_7H_6(NH_2)C_2H_5$, aus Chlorzink-o-Toluidin und Alkohol erhalten. Diese Base ist ein öliges, gegen 230° siedendes Liquidum, dessen Sulfat sowie Oxalat sehr wenig in kaltem Wasser löslich sind. Das *Acetylderivat* krystallisirt in langen feinen weifsen glänzenden, bei 105 bis 105,5° schmelzenden Nadeln. — Nach Ihm und Louis entsteht aus Chlorzinkanilin mit Propylalkohol *Monoamidopropylbenzol*, C_6H_4

(1) JB. f. 1881, 455.

$(NH_2)C_3H_7$ (Siedepunkt 224 bis 226°), mit Isopropylalkohol *Monoamidoïsopropylbenzol* (Siedepunkt 216 bis 217°); beide sind farblose Oele; das Propylderivat bildet ein *Acetylderivat* $C_6H_4(NHC_2H_3O)C_3H_7$ in weifsen, bei 87° schmelzenden Schuppen, sowie ein *Benzoylderivat* $C_6H_4(NHC_7H_5O)C_3H_7$ von gleichem Ansehen und dem Schmelzpunkt 115°. Mittelst des Diazoderivats wurde das Amidopropylbenzol auch in *Propylphenol* $C_6H_4(C_3H_7)OH$ verwandelt, ein aromatisch riechendes, zwischen 227 und 228° siedendes Oel. — Aus Isobutylalkohol mit Chlorzinkanilin oder mit Anilin und Phosphorpentoxyd entsteht *Monoamidoisobutylbenzol* (1); ganz analog erhielt Er mit Erhardt zusammen durch Erhitzen von Chlorzink-o-toluidin mit Isobutylalkohol *Monoamidoïsobutyltoluol*, $C_6H_3(CH_3, C_4H_9, NH_2)$, ein Oel vom Siedepunkt 234 bis 236°. Das *Acetyl-* sowie *Benzoylderivat* $C_7H_6(C_4H_9, NHC_2H_3O)$ und $C_7H_6(C_4H_9, NHC_7H_5O)$ krystallisiren aus Alkohol in weifsen silberglänzenden Schuppen; ersteres schmilzt zwischen 138 und 141°, letzteres bei 142°. Aus der Base läfst sich in bekannter Weise *Isobutyl-o-kresol*, $C_6H_3(CH_3, C_4H_9, OH)$, in Form eines farblosen Oels erhalten, das bei 235° siedet.

M. Nencki (2) hat die Untersuchungen von Nencki und Sieber (3), sowie Nencki und Schmid (4) über das Verhalten von *Phenolen* gegen *Fettsäuren* fortgesetzt. Zunächst wurde constatirt, dafs das Product aus *Phenol* und *Ameisensäure* mittelst Chlorzink wirklich *Aurin* sei, beziehungsweise mit demjenigen aus Phenol und Oxalsäure (5) erhaltenen Körper völlig identisch. Zur Reindarstellung dieses Aurins (bei seiner Bildung wird zweckmäfsig die Temperatur nur bis 120° erhöht) destillirt man das Rohproduct mit Wasserdampf, wodurch das unveränderte Phenol fortgeschafft wird. Später leitet man nach der von Zulkowski (6) für die Scheidung der im Corallin vorhandenen Stoffe angegebenen Methode schweflige Säure bis zur

(1) Riefs, JB. f. 1870, 537. — (2) J. pr. Chem. [2] **25**, 273. — (3) JB. f. 1881, 524. — (4) Daselbst. — (5) JB. f. 1871, 1118; f. 1873, 416. — (6) JB. f. 1878, 597.

Entfärbung in die alkalische Lösung und fällt aus dem erhaltenen, von einer braunen Masse abgesonderten Filtrat das Aurin aus. Dieses, welches in rothen Flocken ausfällt, löst man noch einmal in Natriumdisulfit, versetzt die Lösung mit Salzsäure und läfst einige Tage stehen. Die hiernach von Neuem ausfallenden rothen Flocken sind reines *Aurin*, das bei 110° getrocknet werden kann. — Das homologe *Kresolaurin*, $C_{22}H_{20}O_3$, wird aus der Fraction 200° (hauptsächlich *p-Kresol*; 4 Thle.) des käuflichen Kresols mit Ameisensäure (2 Thln.) und Chlorzink (5 Thln.) bei 105 bis 110° in einem Kölbchen erhalten. Zur Reinigung verfährt man wie oben, doch läfst sich statt der schwefligen Säure direct Natriumdisulfit verwenden und erhält man sodann aus dem Filtrat durch Salzsäure die Verbindung sogleich rein. Sie ist ein rothes amorphes Pulver, das in Wasser nicht, in Eisessig leicht, in Alkohol und Aether weniger löslich ist. Auch in gewöhnlicher Schwefelsäure löst es sich unverändert, während die rauchende Säure damit eine Sulfosäure giebt. Mit Brom bildet das Kresolaurin eine braune amorphe Masse, welche mit Alkalien Verbindungen eingeht, die grünen Metallglanz besitzen und von Wasser und Alkohol mit tief rother Farbe aufgenommen werden. Als Farbstoff scheint der Körper indefs keine Verwendung finden zu können; seine *Constitution* wird nach Nencki durch die Formel $[C_6H_3(CH_3, OH)-]_2=C=[-C_6H_3(CH_3)O-]$ ausgedrückt. Das schon erwähnte Product (1) aus *Orcin* (1 Thl.) und Ameisensäure (1 Thl.) mittelst Chlorzink (2 Thle.) wird jetzt als *Orcinaurin* bezeichnet. Man erhält es durch Erhitzen auf dem Wasserbade während zweier Stunden (bei Anwendung von 20 g Orcin); nach dem Eingiefsen in Wasser scheidet sich das Product als braune Masse ab, die aus siedendem Eisessig in braunrothen Nadeln der Formel $C_{22}H_{18}O_5$ erscheint. Dieser Körper ist ein Homologes des Resaurins (1), entstanden freilich unter Austritt von Wasser. Nach Nencki kommt ihm die höchst complicirte Structurformel $[-C_6H_2(CH_3, OH)-O-C_6H_2(CH_3, OH)-]=C=[-O-C_6H_2(CH_3, OH)-]$ oder $[-C_6H_2(CH_3, OH)-CH_2-$

(1) JB. f. 1881, 524.

$C_6H_2(OH)_2$-]=C=[-O-$C_6H_2(CH_3, OH)$-] zu. In den gebräuchlichen Mitteln ist er, mit Ausnahme von Wasser, und zwar mit braungelber Farbe löslich; auch gewöhnliche Schwefelsäure nimmt ihn unverändert, die rauchende dagegen unter Entstehung einer *Sulfosäure* auf. Durch Erhitzen von Orcinaurin mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem essigs. Natrium am Rückflufskühler entsteht das *Acetylderivat* $C_{22}H_{17}O_5(C_2H_3O)$; dasselbe wird aus dem Reactionsproduct nach dem Erwärmen mit absolutem Alkohol (um das Essigsäureanhydrid zu zerstören) durch Verdunsten der Lösung in Form eines blafsrothen amorphen Pulvers gewonnen, das in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich ist (Resaurin giebt zum Unterschiede von Orcinaurin kein Acetylderivat). — Die Bildungsgleichung für *Aurin* resp. seinen Homologen ist nach Ihm die folgende : $3 C_6H_5OH + HCO_2H = C_{19}H_{16}O_3 + 2 H_2O$. Der Körper $C_{19}H_{16}O_3$ würde indefs das hypothetische *Leukaurin* sein, von dem anzunehmen wäre, dafs er sich unmittelbar nach seiner Entstehung zu Aurin oxydire. Um die Bildungsweise des letzteren aus Oxalsäure und Phenol näher zu verfolgen, wurden gleiche Theile Säure und Phenol mit Phosphoroxychlorid in einem Kolben auf 115° erwärmt und konnte nach Steigerung der Temperatur auf 135° sowie Nichteintreten einer erneuerten Reaction durch Phosphoroxychlorid mittelst Eingiefsen des Products in Wasser eine gelbe Masse erhalten werden, welche nach der Reinigung aus Alkohol in farblosen Prismen der Formel $C_{14}H_{10}O_4$ sich darstellte. Diese Verbindung ist *Oxalsäure-Phenoläther*, C_6H_5O-CO-CO-OC_6H_5, welches durch Verseifen mit Kalilauge (1 : 50) am Rückflufskühler erwiesen wurde. Sie ist in Wasser nicht, in Aether wenig löslich und schmilzt bei 130° unter theilweiser Zersetzung.

In einer Fortsetzung obiger Arbeit hat Faustin Rasinski (1) das Verhalten von *Phenolen* gegen *Essigsäure* studirt (2). Den Farbstoff $C_{16}H_{12}O_2$ (3), der jetzt als *Phenacetein*

(1) J. pr. Chem. [2] **26**, 23. — (2) Vgl. JB. f. 1881, 524 f. — (3) Daselbst, 525.

bezeichnet wird, stellte Er vortheilhaft nach folgender Methode mittelst Essigsäureanhydrid dar. 10 g Phenol, 20 g Essigsäureanhydrid und 20 g Chlorzink erhitzt man 20 bis 30 Minuten hindurch am Rückflufskühler zum Sieden, wäscht nach dem Erkalten die Schmelze mit vielem Wasser durch Decantation und digerirt das hinterbliebene grünliche Harz mit etwa 5 procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade, wobei es allmählich zur Lösung kommt. Man filtrirt, läfst erkalten und 24 Stunden stehen (wonach viel Harz sich abgeschieden hat) und fällt das nun kommende Filtrat mit Ammoniak, wodurch der Farbstoff in rothen Flocken sich abscheidet. Bei der letzteren Operation hat man indefs dafür zu sorgen, dafs die Lösung sehr verdünnt und dafs am Ende nicht völlig neutralisirt wird. Der Farbstoff kann einfach abgewaschen, anfangs über Schwefelsäure und später im Luftbade bei 105° getrocknet werden und stellt er sodann ein carminrothes amorphes, in Alkohol, Aether, Eisessig und Alkalien leicht, in Wasser und Benzol völlig unlösliches Pulver vor, dessen Lösung in Säuren gelb, in Alkalien himbeerroth erscheint. Seine Bildungsgleichung ist die folgende : $2 C_6H_6O + (C_2H_3O)_2O = C_{16}H_{12}O_2 + 3 H_2O$. — Das homologe *Orcacetein*, $C_{18}H_{16}O_4$, entsteht aus 10 g bei 100° getrocknetem *Orcin*, 20 g Chlorzink und 15 g Eisessig beim Erhitzen auf 190 bis 195° im Sandbade. Das Rohproduct giefst man wie üblich in Wasser und wäscht mit diesem das Chlorzink ab, wonach man die zurückbleibende harzartige Masse in verdünntem Alkohol löst. Aus dem Filtrat scheiden sich nach zwei bis drei Tagen zunächst gelbe prismatische Krystalle neben viel Harz ab, von welchem sie durch Umkrystallisiren mittelst 50 procentigen Alkohols befreit werden können. Diese repräsentiren nicht Orcacetein; sie besitzen ein höheres Moleculargewicht, der Formel $C_{27}H_{24}O_5$ entsprechend, und bilden im Uebrigen nach dem Trocknen bei 110° einen gelben Körper, der in Alkalien mit rother Farbe löslich ist. Das Orcacetein bleibt in der ersten Mutterlauge; man gewinnt es durch Verdunsten derselben, Lösen in wenig Essigäther, Hinzufügen von Aethyläther (2 bis 3 Vol.), welcher ein braunes Harz fällt, und Verdunsten des Filtrats.

Zur Reinigung wird sodann der (grüne, metallisch glänzende) Rückstand mit verdünntem Alkohol so lange gewaschen, bis das anfangs rothgefärbte Filtrat gelb aussieht, sodann in Kalilauge gelöst, nach dem Filtriren mit Salzsäure gefällt und das Präcipitat mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen. Die so gewonnene Substanz ist reines *Orcaceteïn*, ein gelbes amorphes, in Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser und Benzol, lösliches Pulver. Die alkalische Lösung ist gelb mit schwach-grüner Fluorescenz. — Aus Orcaceteïn ein Acetylderivat darzustellen gelang nicht; dagegen liefs sich aus Resaceteïn (1) *Triacetylresaceteïn* auf die Weise gewinnen, dafs 4 g Resaceteïn mit 20 g Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde lang am Rückflufskühler gekocht wurden. Nach 24 stündigem Stehen erhält man sodann aus der roth gefärbten Lösung rothe Krystalle, welche nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig rothe, goldglänzende Tafeln des reinen Acetylderivats abscheiden. Dasselbe schmilzt bei 229° und besitzt die Formel $C_{16}H_9(C_2H_3O)_3O_4$. — Läfst man statt Chlorzink Phosphoroxychlorid (18 g) bei Gegenwart von Eisessig (13,5 g) auf *Orcin* (9 g) wirken, so erhält man *Orcacetophenon*, $C_9H_{10}O_3 = [CH_3, (OH)_2]{\equiv}C_6H_2{-}CO{-}CH_3$, welches zweckmäfsig auf die Weise entsteht, dafs man das Orcin in der Essigsäure löst und in kleinen Antheilen das Chlorid hinzufügt. Unter Entweichen von Chlorwasserstoff erhält man nach 15 Minuten (bei Anwendung obiger Mengen) eine dunkelrothe Schmelze, deren Temperatur zwischen 100 und 110° schwankt. Man giefst sie in Wasser, kocht das sich abscheidende rothe Oel mit verdünntem Alkali, scheidet das Keton aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure ab und krystallisirt es aus Benzol um. Dieses Orcacetophenon scheidet sich in seideglänzenden, in Wasser und Benzol schwer, in anderen Mitteln leicht löslichen Nadeln ab, welche bei 146° schmelzen. Der Körper siedet unter 724 mm Druck bei 284 bis 286°. — Im Anschlufs an diese Untersuchungen hat Rasinski auch durch Kochen von überschüssigem Essigsäurean-

(1) JB. f. 1881, 526.

hydrid das *Diacetylorcin*, $C_6H_2(CH_3)(OC_2H_3O)_2$, bereitet, eine ölige Flüssigkeit vom Siedepunkt 280 bis 284° unter 704 mm Druck, sowie die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf *Benzoësäure* bei Gegenwart von *Phenol* studirt. Erwärmt man 10 g des letzteren mit 11 g Benzoësäure unter allmählichem Zusatz des Chlorids einige Minuten über der Flamme, so tritt bei 106 bis 120° eine Reaction unter Entbindung von Chlorwasserstoff und Bildung von *Phenolbenzoësäureäther*, C_6H_5-CO-OC_6H_5 (1), besser *Benzoësäure-Phenyläther* ein. Letzterer wird von der Benzoësäure durch kaltes Waschen mit Kali befreit und später zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Analog läfst sich *Succinylphenol* (besser *Bernsteinsäure-Phenyläther*) (2) aus Phenol und Bernsteinsäure bereiten und zwar vom Schmelzpunkt 119°. — Benzoësäure (11 g) und Resorcin (5 g) reagiren ferner analog mit Phosphoroxychlorid (13 g) unter Entstehung von *Resorcindibenzoëäther* (besser *Dibenzoësäure-Resorcinäther*), $C_{20}H_{14}O_4$ (3). Die Einwirkung findet bei 120 bis 125° statt; zur Reinigung verfährt man anfangs wie oben und krystallisirt nach dem Lösen in Alkohol das Gemenge der hieraus sich abscheidenden farblosen Blättchen und dunkelrothen Nadeln aus Aether um. In diesem lösen sich die letzteren nur wenig; die ausfallenden Blättchen stellen die neue Substanz vor (Schmelzpunkt 117°). — Aus Resorcin und Bernsteinsäure scheint mit Phosphoroxychlorid *Succinylresorcin* (4) zu entstehen. — *Orcinbenzoësäureäther* (besser *Dibenzoësäure-Orcinäther*), $(CH_5COO)_2$=C_6H_3OH, bildet sich in obiger Weise aus 1,7 g Orcin, 3,3 g Benzoësäure und 2 g Phosphoroxychlorid bei 120 bis 130°. Man reinigt den Körper nach der oben für Benzoësäure-Phenyläther angegebenen Methode; er zeigt gelbe, bei 88° schmelzende Krystalle.

A. Baeyer (5) berichtete über das *Anhydrid* des *Phenolphtaleïns* (6). Dasselbe wird als Nebenproduct bei der Berei-

(1) Guareschi, JB. f. 1873, 404; JB. f. 1880, 757 (Benzoësäure-Phenyläther). — (2) JB. f. 1869, 538. — (3) Resorcindibenzoat, JB. f. 1878, 638. — (4) Malin, JB. f. 1866, 638. — (5) Ann. Chem. **212**, 347. — (6) JB. f. 1881, 678.

tung des letzteren auf die Weise gewonnen, dafs man die in Alkalien unlösliche, schmutziggrüne Masse abwechselnd mit letzteren auskocht und aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält sodann farblose flache gestreifte Nadeln vom Schmelzpunkt 173 bis 175° und der Formel $C_{20}H_{12}O_3$. In concentrirter Schwefelsäure wie concentrirter Salpetersäure ist dieses Anhydrid ohne Veränderung mit stark grüngelber Fluorescenz löslich, ein Gemisch beider Säuren jedoch bewirkt beim Erwärmen Umwandlung in ein Nitroderivat. Brom in Eisessig liefert damit ein *Dibromderivat*, $C_{20}H_{10}Br_2O_3$, das in Alkohol sehr schwer löslich ist und bei 255 bis 258° schmilzt. Durch Behandlung mit alkoholischer Natronlauge, Alkohol und Zinkstaub verwandelt sich das Phenolphtaleïnanhydrid in *Phenolphtalinanhydrid*, $O=(C_6H_4)_2=C=(H, C_6H_4COOH)$, das aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 214 bis 217° krystallisirt. In kohlens. und ätzenden Alkalien wie in Aether ist es leicht, in Benzol schwierig löslich; concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in eine fluoresceïnähnliche Substanz. — Derselbe liefs behufs näherer Aufklärung über die Constitution des *Fluoresceïns* (1) auf das *Chlorid* (2) desselben zur Darstellung eines Phtalins Zinkstaub wirken, wodurch Er letzteres wirklich erhielt. Zur Reaction kocht man eine viel überschüssigen Alkohol enthaltende alkoholische Natronlösung von Fluoresceïnchlorid nach Versetzen mit Wasser bis zur beginnenden Trübung mit Zinkstaub, unter allmählichem Zusatz von Wasser, bis der Alkohol ausgetrieben ist. Danach filtrirt man ab, fällt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure und reinigt die ausgeschiedenen Flocken des *Phtalins* derart, dafs man in Alkohol löst und vorsichtig durch Einspritzen von Wasser den Körper wieder zur Abscheidung bringt. Derselbe zeigt farblose Nadeln der Formel $C_{20}H_{12}Cl_2O_3$, die bei 226° schmelzen und in den üblichen Mitteln, mit Ausnahme von Wasser und Ligroïn, löslich sind. Auch concentrirte Schwefelsäure löst die

(1) JB. f. 1874, 491. — (2) Dichlorphtaleïnphenolanhydrid, JB. f. 1874, 492.

Substanz unverändert. Trotz des etwas abweichenden Schmelzpunktes ist sie identisch mit der durch Reduction von *Fluoresceïnchlorid* (1) mittelst Jodwasserstoff erhaltenen Verbindung und giebt ihr Baeyer die Constitutionsformel $O{=}(C_6H_3Cl)_2{=}C{=}(H, C_6H_4{-}COOH)$.

Lothar Meyer und A. Hölzer (2) erhielten durch Erhitzen von trockenem Phenolnatrium in Schwefligsäuregas sowie durch Einleiten von letzterem in trockenes Phenol eine Verbindung von *Schwefligsäure mit Phenol.* Dieselbe destillirt unzersetzt (im Strom von schwefliger Säure) bei 140° und schmilzt auch im geschlossenen Rohr constant zwischen 25 und 30°. Sie zeigt im übrigen rhombische, nahezu rechteckige, scheinbar parallel gestreifte Tafeln, welche an der Luft und im Vacuum rasch unter Verlust von schwefliger Säure zerfließen. Auch durch Destillation im Kohlensäurestrom zersetzen sie sich, sowie, wie es scheint, durch Berührung der im Schwefligsäurestrom geschmolzenen Masse mit einem Krystall von Phenol. Die Zusammensetzung des Körpers schwankt zwischen $SO_2 . 4 C_6H_6O$ und $SO_2 . 5 C_6H_6O$. — Dieser Verbindung ähnlich ist eine von A. Klepl (3) dargestellte von *Phenol und Kohlensäure,* welche durch Dissociation von *Salicylsäure* oder *p-Oxybenzoësäure* bei 250 bis 260° entsteht. Nach dem Erhitzen dieser Körper auf die angegebene Temperatur im Rohr während zwei Stunden erscheint sie in Gestalt von weißen kochsalzähnlichen Krystallen, welche bei 37° schmelzen und an der Luft sowie durch Uebergießen von Lösungsmitteln sich dissociiren. — Bemerkenswerther Weise giebt *m-Oxybenzoësäure* diese Verbindung nicht; sie bleibt im Gegentheil bei obiger Temperatur unverändert und bräunt sich erst bei 300°.

Th. Chandelon (4) erhielt durch Einwirkung von Natriumhypochlorid in Lösung auf eine solche von Phenol in Wasser, zweckmäßig in der Wärme, ein *Trichlorphenol* in Gestalt eines

(1) Dichlorphtaleïnphenolanhydrid, JB. f. 1874, 492. — (2) J. pr. Chem. [2] **25**, 462. — (3) Daselbst, 464. — (4) Bull. soc. chim. [2] **38**, 116 bis 124.

gelben, in Alkohol u. s. w. leicht, in Wasser wenig löslichen Körpers vom Schmelzpunkt 54°. Trotz dieses Schmelzpunktes hält Er denselben für identisch mit dem von Laurent (44° Schmelzpunkt) (1), Piria (58° Schmelzpunkt) (2), sowie Faust (Schmelzpunkt 67 bis 68°) (3) erhaltenen Trichlorphenolen, weil die übrigen Eigenschaften leidlich übereinstimmten. Er fand auch, dafs Seine Verbindung mit *Wasser* (1 Mol. ?) krystallisirte und in diesem Zustande bei 42° schmolz. Dem Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung nach ist indefs diese identisch mit der von Hirsch (4) erhaltenen *(F.)*

W. Levin (5) hat eine von W. Haarhaus (6) dargestellte Verbindung : *Tribromphenol-Benzoyl*, $C_6H_2Br_3O-COC_6H_5$, krystallographisch untersucht. Sie ist monoklin. a : b : c = 0,8454 : 1 : 1,3001; β = 81°18′. Beobachtete Formen : (111) — P, ($\bar{1}$11) + P, (010)∞P∞, (110)∞P. Beobachtete Winkel : (111) : (1$\bar{1}$1) = 66°35′, (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = 74°5′, (111) : (11$\bar{1}$) = 52°51′. Eine eingehende optische Untersuchung war nicht möglich.

A. Weddige (7) erhielt durch Erhitzen von Chloroform (2 Mol.) mit *o-Mononitrophenolkalium* (3 Mol.) bei Gegenwart von Alkohol (der 4- bis 6fachen Menge) auf 140 bis 150° im Rohr während 10 Stunden *Orthoameisensäure-o-Nitrophenyläther*, $CH(OC_6H_4-NO_2)_3$. Vom Rohproduct destillirt man den Alkohol und das unzersetzte Chloroform ab, kocht sodann mit verdünntem kohlens. Natrium aus und krystallisirt den dunkelbraunen Rückstand nach dem Trocknen aus Alkohol um. Der reine Körper bildet aus diesem farblose lange Nadeln vom Schmelzpunkt 182°, die durch Kochen mit wässerigem Alkali nicht, indefs durch Destillation zersetzt werden. — Analog bereitet man aus *p-Mononitrophenolkalium* und Chloroform *Orthoameisensäure-p-Nitrophenyläther* von gleicher Zusammensetzung, gleichem Aussehen und Ver-

(1) Ann. chim. phys. [3] **3**, 206. — (2) Aus Saligenin, Ann. chim. phys. [3] **14**, 269. — (3) JB. f. 1867, 613. — (4) JB. f. 1880, 732. — (5) Zeitschr. Kryst. **7**, 520 (Ausz.). — (6) Vgl. Dessen analoge Benzoylverbindungen, JB. f. 1881, 533 f. — (7) J. pr. Chem. [2] **26**, 444.

halten, aber dem Schmelzpunkt 232°. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefern beide Aether krystallinische Basen.

R. Henriques (1) hat auf die drei *Dinitrophenole* (γ-, δ- und ε-) von Bantlin (2) rauchende Salpetersäure wirken lassen und ist dabei zu den unten beschriebenen Resultaten gelangt. Zur Trennung der Dinitrophenole wurden wie früher (2) die Baryumsalze benutzt, doch verfährt man zweckmäfsig mit der Modification, dafs man die trockenen Salze zunächst mit 95 procentigem Alkohol auskocht, wodurch das Salz von ε-Dinitrophenol im Rückstande bleibt, während die Salze der anderen Nitroverbindungen in Lösung gehen. Auch die Nitrirung des Mononitrophenols geschieht besser mit Salpetersäure von 1,2 bis 1,25 spec. Gewicht, nicht (nach Bantlin) mit einer von 1,3. — Aus *γ-Dinitrophenol* erhält man nach Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur von rauchender Salpetersäure (etwa der dreifachen Menge) während 36 bis 48 Stunden zwei (β- und γ-) *Trinitrophenole* (3) neben einer grofsen Menge Styphninsäure und etwas *Tetranitrodioxybenzol* (siehe unten). Um diese Körper zu trennen, resp. aus der Rohmasse auszuziehen, giefst man das Product in Wasser, neutralisirt mit Ammoniak, säuert mit Salzsäure schwach an, zieht mit Aether aus und destillirt den ätherischen Rückstand mit Wasserdampf, wodurch das unzersetzte Dinitrophenol entfernt wird. Sodann wird der Rückstand mit kohlens. Baryum in die Baryumsalze verwandelt und läfst sich aus diesen das styphnins. Salz derart zurückhalten, dafs man die trockenen Salze mit absolutem Alkohol auszieht. Die in Lösung gegangenen Salze der Trinitrophenole werden danach aus Wasser fractionirt, krystallisirt, wodurch man 1) grofse rothe Krystalle erhält, die bei der Zersetzung das β-Trinitrophenol (Schmelzpunkt 95 bis 96°) liefern, 2) kleine hellgelbe Schüppchen, das Salz des γ-Trinitrophenols (Schmelzpunkt 117 bis 118°). — Für die Nitrirung des *ε-Dinitrophenols* mufs man kühlen, bis zur Lösung des Eingetragenen schütteln

(1) Ann. Chem. **215**, 321. — (2) JB. f. 1878, 547; f. 1875, 426. — (3) *Pikrinsäure* wird von Henriques mit *α-Trinitrophenol* bezeichnet.

und danach nur 2 bis 3 Stunden stehen lassen. Im Uebrigen verfährt man wie oben, doch ist es nicht nöthig, mit Wasserdampf zu destilliren, weil das unangegriffene Dinitrophenol als Baryumsalz wie das styphnins. Baryum in Alkohol unlöslich ist. In Lösung geht durch diesen nur das Salz des γ-Trinitrophenols; das isomere β-Derivat bildet sich bei der Nitrirung nicht. — Beim Eintragen von *δ-Dinitrophenol* unter Abkühlen in Salpetersäure entsteht neben Styphninsäure hauptsächlich β-Trinitrophenol. Man läfst das Reactionsgemisch 6 bis 7 Stunden hindurch stehen und verfährt zur Reinigung wie in dem zuletzt erwähnten Modus. Neben dem β-Trinitrophenol scheint in der Masse indefs noch ein neues Isomeres desselben enthalten zu sein, da die ammoniakalisch gemachte rohe Flüssigkeit einmal nach längerem Stehen eine isomere Pikraminsäure (*β-Dinitroamidophenol*) enthielt. — Die näheren Eigenschaften der neuen Trinitrophenole sind die vier folgenden. *β-Trinitrophenol* zeigt atlasglänzende weifse kleine Nadeln oder Schuppen vom angegebenen Schmelzpunkt (95 bis 96°), die in heifsem Wasser ziemlich, in anderen Mitteln leicht löslich sind. Das schon erwähnte *Baryumsalz* krystallisirt mit 4 Mol. Wasser; das (wasserfrei sich abscheidende) *Kaliumsalz* bildet hellrothe, stark glänzende Krystalle. Die *Naphtalinverbindung*, $C_{10}H_8 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt in gelben, bei 72 bis 73° schmelzenden, in Alkohol leicht löslichen Nadeln. *γ-Trinitrophenol* fällt wie das Isomere in weifsen Nadeln aus (Schmelzpunkt 117 bis 118°) und ist diesem überhaupt sehr ähnlich; das *Baryumsalz* krystallisirt indefs wasserfrei (1), das *Kaliumsalz* (ebenfalls wasserfrei) in hochrothen Nadeln, die *Naphtalinverbindung*, $C_{10}H_8 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, in goldgelben, bei 100° schmelzenden Nadeln, die in Alkohol schwieriger als die isomere Verbindung sich lösen. Das oben erwähnte *β-Dinitroamidophenol* ist in Aether (wie Wasser) fast unlöslich. Beim Schütteln der entsprechenden angesäuerten Masse mit Aether scheidet es sich daher und zwar

(1) Einmal wurde übrigens ein *Baryumsalz* desselben mit 3 Mol., ein anderes Mal mit 1 Mol. H_2O erhalten.

in rothen Flocken ab, die aus Alkohol in glänzenden, leicht sublimirbaren Nadeln erscheinen vom Schmelzpunkte 202°. In Alkohol ist der Körper schwierig zu lösen. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_2(NO_2)_4(NH_2)OK.H_2O$, bildet hellgelbe, in Wasser leicht lösliche Nädelchen, die beim Erhitzen schwach verpuffen. — Das gleichfalls oben erwähnte *Tetranitrodioxybenzol*, $C_6(NO_2)_4(OH)_2$, krystallisirt in fast farblosen (resp. gelblichen) Nadeln, die in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind, bei 166° schmelzen und leicht sublimirbar sind. Das *Baryumsalz* (+ $6H_2O$; goldgelbe seideglänzende, in Alkohol unlösliche Nadeln) läfst sich am besten im wasserfreien Zustande, in welchem es kirschroth erscheint, mechanisch von dem styphnins. Salz, mit dem es nach Obigem vergesellschaftet vorkommt, trennen. — Zur Aufklärung der *Constitution* der beschriebenen Trinitrophenole wurde zunächst die Erfahrung von Bantlin (1) in Betracht gezogen, dafs δ- und *ε-Dinitrophenol-Methyläther* durch alkoholisches Ammoniak in Nitroanisidine umgewandelt werden, wodurch nach Laubenheimer (2) für die Orthostellung der Nitrogruppen entschieden ist. Da nun durch Salpetrigsäure-Alkohol das Nitroanisidin aus δ-Dinitrophenol (nach Bantlin) in p-Nitroanisol, das aus ε-Dinitrophenol in m-Nitroanisol überging, so resultirt (im Sinne der obigen Anschauungen) für *δ-Dinitrophenol* die Structurformel $C_6H_3(OH)_{[1]}$, $NO_{2[3]}$, $NO_{2[4]}$, für *ε-Dinitrophenol*, $C_6H_3(OH)_{[1]}$, $NO_{2[2]}$, $NO_{2[3]}$. — Da die Styphninsäure (welche sich nach Obigem sehr leicht aus γ-Dinitrophenol bildet) ferner nach Schreder (3) Trinitroresorcin ist [Resorcin = m-Dioxybenzol (4)] und Er bei der Wiederholung des Bantlin'schen (5) Versuchs fand, dafs γ-Dinitrophenol [oder vielmehr *γ-Dinitroanisol* (6)] beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak und später Salpetrigsäure-Alkohol nicht m-, sondern *p-Dinitrobenzol* (7) vom Schmelzpunkt 170° bildet, so würde hiernach

(1) JB. f. 1878, 548 f. — (2) JB. f. 1876, 381 f. (Chlordinitrobenzol gegen Ammoniak). — (3) JB. f. 1871, 477 f. — (4) JB. f. 1875, 355. — (5) JB. f. 1878, 548. — (6) Daselbst. — (7) JB. f. 1874, 380.

die Constitution des *γ-Dinitrophenols* durch die Formel $C_6H_3(OH)_{[1]}, NO_{2[3]}, NO_{2[6]}$ auszudrücken sein. — Henriques hat ferner das Verhalten von *β-* und *γ-Trinitrophenol* gegen Salpetersäure studirt; durch Erwärmen mit der rauchenden Säure erhielt Er aus beiden Körpern eigenthümlicher Weise *Styphninsäure*. Hiernach sowie in Berücksichtigung der Thatsache, daſs nach Obigem aus δ-Dinitrophenol kein γ-Trinitrophenol entsteht, giebt Er letzterem die Structurformel $C_6H_2(OH)_{[1]}, NO_{2[2]}, NO_{2[3]}, NO_{2[6]}$; und da ferner aus beiden Trinitrophenolen das gleiche Trinitroresorcin (Styphninsäure) gebildet wird, so erhält das *β-Trinitrophenol* die Formel $C_6H_2(OH)_{[1]}, NO_{2[3]}, NO_{2[4]}, NO_{2[6]}$. Für die Styphninsäure resultirt nach diesen Erörterungen und nach obigen Versuchen die Formel $C_6H(OH)_{[1]}, NO_{2[2]}, NO_{2[3]}, OH_{[5]}, NO_{2[6]}$.

F. Herold (1) hat über neue (2) Derivate des *o-Anisidins* mitgetheilt. Das *Platinsalz* des letzteren, $[C_6H_4(OCH_3)NH_2.HCl]_2.PtCl_4$, ist eine unbeständige Verbindung, welche nach ihrer Entstehung mit überschüssigem Platinchlorid sich alsbald dunkel färbt, daher das Präcipitat sogleich abzufiltriren ist. — *Monochlor-o-anisidin*, $C_6H_3Cl(OCH_3, NH_2)$, erhielt Er aus einem technischen Product, welches bei der Darstellung des Anisidins nach der Destillation desselben mit Wasserdampf aus der alkalischen Rohmasse im Rückstand verbleibt. Dieser liefert, nach anfänglicher Destillation, durch Umkrystallisiren aus Ligroïn und Alkohol das Chloranisidin vom Schmelzpunkt 52° und Siedepunkt 260°. Dasselbe bildet im Uebrigen feine weiſse Nadeln, die in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind. Das *Chlorhydrat*, $C_6H_3Cl(OCH_3, NH_2).HCl$, zeigt feine, später grünlich werdende Nadeln, das *Platinsalz*, $[C_6H_3Cl(OCH_3, NH_2).HCl]_2.PtCl_4$, gelbe Nadeln, das *Pikrat*, $C_6H_3Cl(OCH_3, NH_2).C_6H_2(NO_2)_3OH$, grünlichgelbe Nadeln, die gegen 200° unter Zersetzung schmelzen. *Acetylchlor-o-anisidin*, $C_6H_3Cl[OCH_3, NH(C_2H_3O)]$, mittelst Essigsäureanhydrid bereitet, krystallisirt aus heiſsem Wasser in glänzenden, bei 150° schmelzenden Blätt-

(1) Ber. 1882, 1684. — (2) JB. f. 1881, 542.

chen, die bei 326° destilliren. Aus diesem Körper entsteht durch Nitrirung in Eisessig *Monochlornitroacetyl-o-anisidin (Mononitroacetylchlor-o-anisidin)*, hellgelbe, bei 185° schmelzende, in Wasser wenig lösliche Nadeln. *Monochlordinitroacetyl-o-anisidin (Dinitroacetylchlor-o-anisidin)* bildet sich durch Eintragen der gepulverten Acetylverbindung in rauchende Salpetersäure; aus Alkohol krystallisirt es in braungelben, bei 165° schmelzenden Nadeln. Erwärmt man die Mischung bei der letzteren Nitrirung, so erhält man *Monochlortrinitroacetyl-o-anisidin (Trinitrochloracetyl-o-anisidin)*; orangegelbe, bei 198° schmelzende Nadeln. Endlich wurde auch der *Sulfoharnstoff* des *Monochlor-o-anisidins*, $CS=[NH-C_6H_3Cl(OCH_3)]_2$, durch Erhitzen des Chloranisidins mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol (während 5 Stunden im Wasserbad) erhalten. Der Körper zeigt glänzende weiſse Nadeln, schmilzt bei 152,5° und ist in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich.

P. Grieſs (1) theilt mit, daſs Er bereits im Jahre 1860 durch Einwirkung von Cyan auf eine alkoholische Lösung von *Pikraminsäure* eine Substanz erhalten habe, welche Er jetzt als *Aethyloxycarbimidamidodinitrophenol*, $C_6H_2[(NO_2)_2, OH]-NH-C(NH)-OC_2H_5$, erkannt habe. Zur Darstellung derselben überläſst man eine mit Cyangas gesättigte Lösung von Pikraminsäure so lange (8 Tage circa) sich selbst, bis auch nach erneuerter Behandlung mit Cyan eine krystallinische Abscheidung nicht mehr statthat. Zur Reinigung kocht man die ausgeschiedene Masse einige Male mit Alkohol aus. Der reine Körper bildet dunkelgelbe mikroskopische Nadeln, die von heiſsem Wasser und Alkohol nur spurenweise, von Aether, Benzol und Chloroform nicht gelöst werden. Löslich ist das Phenol in kalter Kalilauge und kalten Mineralsäuren; durch Kochen damit wird es zersetzt. Aus alkalischer Lösung scheidet es sich schon durch Kohlensäure, aus saurer durch Wasser ab. Es gelang nichtsdestoweniger, mit Mineralsäuren Salze daraus zu bereiten. Seine Bildungsgleichung ist : $C_6H_2(NO_2)_2NH_2OH + 2CN + C_2H_6O$

(1) Ber. 1882, 447.

$= C_9H_{10}N_4O_6 + HCN$. — *Chlorwasserstoffs. Aethyloxycarbimidamidodinitrophenol*, $C_9H_{10}N_4O_6 . HCl$, scheidet sich in gelblich gefärbten, sehr kleinen rhombischen Tafeln oder Nadeln aus; es kann mit Salzsäure gewaschen und über Aetzkalk getrocknet werden. Kocht man diese Verbindung oder das Phenol selbst mit Salzsäure, so spaltet sich Alkohol ab unter Entstehung von *Uramidodinitrophenol* (1). Löst man das Aethyloxycarbimidamidophenol in viel überschüssigem kaltem concentrirtem wässerigem Ammoniak und überläfst die Flüssigkeit sodann mehrere Wochen hindurch sich selbst, so scheidet sich *Amidocarbimidamidodinitrophenol (Dinitrophenylguanidin)*, $C_6H_2[(NO_2)_2, OH]$-NH-C(NH)-NH_2, aus. Dasselbe kann nach dem Abwaschen mit Wasser durch Auflösen in verdünnter heifser Salzsäure und Ausfällen aus der kochend heifsen, sehr verdünnten Lösung mittelst Ammoniak rein erhalten werden. Es zeigt sodann scharlachrothe, mikroskopische Nadeln, welche in den üblichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich sind. Von Kalilauge wird es aufgenommen, aber sodann aus dieser Lösung leicht, selbst durch Kohlensäure, wieder abgeschieden. Es bildet mit Säuren etwas beständigere Salze als das obige Aethyloxyderivat. Das *chlorwasserstoffs. Salz*, $C_7H_7N_5O_5 . HCl$, erhält man in wohlausgebildeten kleinen honiggelben Prismen, die durch Kochen mit Salzsäure zwar nicht, indefs durch Kochen mit Wasser in Base und Säure zerlegt werden. — *Methylamidocarbimidamidodinitrophenol (Dinitrophenylmethylguanidin)*, $C_6H_2[(NO_2)_2, OH]$-NH-C(NH)-$NHCH_3$, bildet sich der soeben besprochenen Verbindung ganz analog mittelst Methylamin; sie krystallisirt in sehr kleinen gelben Nadeln. — Im Anschlufs hieran erwähnt Derselbe, dafs die Constitution des *Harnstoffs* Seinen demnächst mitzutheilenden Versuchen zufolge nicht diejenige der herrschenden Ansicht (als Carbamid), sondern die folgende sei: NH_2-C(NH)-OH.

P. Weselsky und R. Benedikt (2) haben das von

(1) Uramidodinitrophenylsäure, JB. f. 1872, 734. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **85**, 1013.

Letzterem früher (1) dargestellte *Mononitrobrenzcatechin*, $C_6H_3(NO_2)(OH)_2$, auf anderem Wege gewonnen, daneben aber noch ein *Isomeres* erhalten. Beide Nitroderivate entstehen zu gleicher Zeit, wenn man Brenzcatechin (10 g) in Aether (500 ccm) löst, mit rother rauchender Salpetersäure (4 ccm) versetzt und 24 Stunden hindurch das Ganze hinstellt. Die entstandene braune Flüssigkeit wird danach mit Wasser wiederholt geschüttelt und die ätherische Lösung abdestillirt. Zur Trennung der Nitroproducte destillirt man sodann den Rückstand mit Wasserdampf, wodurch man in die Vorlage das *flüchtige Mononitrobrenzcatechin* erhält, das durch Aether ausgeschüttelt und danach aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden kann. Dasselbe bildet lange weiche gelbe Nadeln, die bei 86° schmelzen und in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Alkalien färben die Lösungen purpurroth. Das isomere, *nicht flüchtige* Nitrobrenzcatechin, das im Rückstande von der Destillation mit Wasserdampf verbleibt, erwies sich mit dem früher (1) beschriebenen identisch. Man kann es am zweckmäfsigsten nach dem Aufnehmen in Aether aus Xylol umkrystallisiren. Es schmilzt indefs nicht der früheren Angabe (157°) gemäfs, sondern bei 168°. — In ganz analoger Weise wurde aus Eugenol ein (aber auch nur ein einziges) *Mononitroeugenol* gewonnen, dem Sie die Structurformel $C_6H_2(C_3H_5)_{[1]}(OCH_3)_{[3]}(OH)_{[4]}(NO_2)_{[5]}$ geben (2). Dieses läfst sich vortheilhaft aus dem Reactionsproduct durch vorsichtiges Abstumpfen der überschüssigen Salpetersäure mit alkoholischem Kali, Abfiltriren vom Salpeter, vollständiges Fällen als Nitroeugenolkalium, Zersetzen des letzteren mit verdünnter Schwefelsäure und Umkrystallisiren des in Wasser sehr schwer löslichen Nitroeugenols aus Petroleumäther erhalten, beziehungsweise reinigen. Es bildet grofse, bei 43 bis 44° schmelzende, unzersetzt destillirbare Krystalle von der Farbe des Kaliumdichromats. Letztere sind nach Ditscheiner triklin. a : b : c = 1 : 0,5471 : 0,6572. Neigungswinkel : YZ = 97°5′, XZ = 82°11′, XY

(1) JB. f. 1878, 553. — (2) Vgl. die Formel des Eugenols, JB. f. 1878, 766.

= 91°44′. Beobachtete Flächen : (100), (010), (001), (110), ($\bar{1}$10), (101). Beobachtete Winkel : (110):(100) = 61°24′, (1$\bar{1}$0):(100) = 62°55′, (101):(100) = 62°5′, (001):(100) = 97°40′, (101):(1$\bar{1}$0) = 83°21′. Erhitzt man Nitroeugenol mit Essigsäureanhydrid (2 Thle.) und wasserfreiem essigs. Natrium (1/2 Thl.), so erhält man *Mononitroacetyleugenol*, $C_6H_2(C_3H_5, OCH_3, OC_2H_3O, NO_2)$, eine aus Alkohol in Tafeln vom Schmelzpunkt 61° sich ausscheidende Verbindung. Diese ist nach Ditscheiner triklin. Beobachtete Flächen: (100), (010), (001). Winkel : (001):(010) = 103°52′, (001):(100) = 83°6′, (010):(100) = 89°21′. Durch Erwärmen von Nitroeugenol mit Zinn und Salzsäure (gleiche Volume concentrirter Säure und Wasser) entsteht *Monoamidochlorhydroeugenol*, $C_6H_2(C_3H_6Cl, OCH_3, OH, NH_2)$, dessen *salzs. Salz* $C_6H_2(C_3H_6Cl, OCH_3, OH, NH_2).HCl.H_2O$ weiße Nadeln oder Blättchen bildet. Die hieraus durch Ammoniak erhaltene freie Base krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 97°, die auch destillirbar sind. — Durch Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung (1 : 10) bei 70° geht das Acetylnitroeugenol (in verdünnter essigs. Lösung) in *Mononitrovanillinsäure*. $C_6H_2(COOH_{[1]}, OCH_{3[3]}, OH_{[4]}, NO_{2[5]})$, über, die mit der von Tiemann und Matsmoto bereiteten (1) *isomer* ist. Dieselbe schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei etwa 202° ohne Zersetzung und sublimirt bei höherer Temperatur; im Uebrigen zeigt sie gelbe Nadeln. — Beim Nitriren von Pyrogallol in ätherischer Lösung entsteht das von Barth (2) beschriebene *Mononitropyrogallol*.

Die durch A. Fock (3) bewirkten krystallographischen Untersuchungen von *Monochlorhydrochinon*, *Diacetyldichlorhydrochinon*, *Tetrachlorhydrochinon* und *Trichlorbromhydrochinon* sind bereits mitgetheilt (4).

St. Schubert (5) berichtete über *Diisobutylhydrochinon*

(1) JB. f. 1876, 600. — (2) JB. f. 1881, 559. — (3) Zeitschr. Kryst. **7**, 39, 40, 41, 42. — (4) JB. f. 1881, 631 f. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **86**, 600.

$C_6H_4(OC_4H_9)_2$ und Derivate desselben. Man stellt es dar durch Erhitzen von Hydrochinon mit isobutylschwefels. Kali (1 Mol.) und Kali (etwas mehr als 2 Mol.) im Rohr während 4 bis 5 Stunden. Später destillirt man mit Wasserdampf nach dem Eintragen des Rohproducts in verdünnte Schwefelsäure den Hydrochinonäther ab. (Im Rückstand verbleibt etwas nicht näher untersuchtes *Monoïsobutylhydrochinon.)* Dieser erscheint als weifse, blätterig-krystallinische fettglänzende Masse, die auf Wasser schwimmt, von anderen gebräuchlichen Mitteln aber gelöst wird. Auch in heifsem Wasser ist das Diisobutylhydrochinon fast unlöslich; es schmilzt leicht (?) und siedet unzersetzt bei ungefähr 262°. In eisessigs. Lösung wird es durch Chlorgas (bis zum Eintreten einer goldgelben Färbung und eines deutlichen Geruchs nach Chlor) in *Dichlordiisobutylhydrochinon* $C_6H_2Cl_2(OC_4H_9)_2$ verwandelt, das aus der Lösung durch Hinstellen über Aetzkalk im Vacuum während einiger Tage zur Ausfällung gebracht werden kann. Man wäscht es danach mit 90procentiger Essigsäure ab und trocknet es über Kalk im Vacuum. Es krystallisirt aus heifsem Eisessig, Alkohol oder Aether in farblosen glänzenden, anscheinend rhombischen Blättchen. Das Filtrat von der ersten Abscheidung dieses Dichlorderivats liefert durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor eine neue Verbindung: *Tetrachlordiisobutylhydrochinon*, $C_6Cl_4(OC_4H_9)_2$, welche wie die obige über Kalk abzuscheiden, indefs mit der Vorsicht darzustellen ist, dafs man die Einleitung des Chlors unterbricht, sobald gelbliche Kryställchen (Chloranil) sich abzuscheiden beginnen. Vom Chloranil wird die Verbindung durch Umkrystallisiren aus 90procentiger Essigsäure befreit; danach bildet sie seideglänzende farblose lange verfilzte Nadeln. *Dibromdiisobutylhydrochinon*, $C_6H_2Br_2(OC_4H_9)_2$, entsteht mittelst Brom in Eisessig in stark verdünnter essigs. Lösung des Diisobutylhydrochinons. Auch dieses Bromderivat bringt man über Kalk im Vacuum zur Abscheidung; es bildet sich übrigens neben Bromanil, von welchem es zweckmäfsig durch kalten Petroleumäther zu trennen ist. In diesem löst sich der neue Körper auf, welcher nach Verdunsten des Lösungsmittels als

blätterige Masse verbleibt, die aus Alkohol oder Eisessig auf die Weise umzukrystallisiren ist, dafs man die heifse Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt und danach bis zur Klärung des Ganzen wieder erwärmt. Beim nunmehrigen Erkalten scheiden sich sodann glänzende quadratische Blättchen der Verbindung aus. Mit gewöhnlicher Salpetersäure giebt das Diisobutylhydrochinon kein einfaches Nitroderivat, dagegen gelang es, mittelst rother rauchender Säure auf folgende Weise *Tetranitrodiisobutylhydrochinon*, $C_6(NO_2)_4(OC_4H_9)_2$, zu gewinnen. Das durch gewöhnliche Salpetersäure in Eisessig erhaltene Gemenge von rohem Di- und Trinitrodiisobutylhydrochinon wird nach der (erkalteten) Lösung in Eisessig mit dem gleichen Volum rauchender Salpetersäure und sodann tropfenweise so lange unter Kühlung mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, bis das Volum des Ganzen sich verdoppelt hat. Danach fällt man mit Wasser aus und krystallisirt aus absolutem Alkohol um. Das reine Tetranitrodiisobutylhydrochinon zeigt 2 cm lange dünne, meist verfilzte isabellgelbe Nadeln, die in Wasser wenig löslich sind.

Ph. de Clermont und P. Chautard (1) haben neue Untersuchungen über das durch Oxydation von *Pyrogallol* entstehende *Purpurogallin* veröffentlicht. Sie fanden die von Girard (2) diesem Körper gegebene Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_9$ im Gegensatz zu der von Wichelhaus (3) angenommenen bestätigt. Zur Darstellung des Körpers oxydirten Sie das Pyrogallol sowohl mit Silbernitrat in wässeriger Lösung, als auch mit Permanganat. Für die letztere Operation fanden Sie, dafs das Purpurogallin nicht das einzige Product der Oxydation sei und hielten Sie es entgegengesetzt den Bemerkungen Girard's für zweckmäfsig, nicht kleine, sondern im Gegentheil gröfsere Mengen Pyrogallol auf einmal in Arbeit zu nehmen. Der bei einem Ueberschufs von Permanganat auftretende, von Girard beobachtete braune Körper ist ein Gemenge von Purpurogallin

(1) Compt. rend. **94**, 1189. — (2) JB. f. 1869, 445. — (3) JB. f. 1872, 478.

mit Spuren von Manganoxyd; die Mutterlaugen enthalten noch *Pyrogallochinon* (1) und eine andere, nicht näher untersuchte Substanz. Letztere entsteht namentlich dann, wenn man die Laugen zunächst einige Zeit sich selbst überläfst; sie kann nach dem Eintrocknen derselben mittelst Alkohol aufgenommen und durch Thierkohle gereinigt werden, wonach sie durchscheinende silberglänzende Nadeln oder Prismen bildet.

Nach Denselben (2) entsteht das gleiche *Purpurogallin* (siehe oben) auch durch Oxydation des *Pyrogallols* mittelst Platinschwarz in wässeriger Lösung. Nach ihrer Untersuchung sublimirt es jedoch nicht gemäfs den Angaben Girard's (3) bei 200°, sondern bei etwa 256° unter Schmelzung; bei höherer Temperatur zersetzt es sich. Das *Natriumsalz*, $C_{20}H_{12}Na_4O_9$, krystallisirt leicht in prismatischen zerfliefslichen Nadeln, die mit Ausnahme von Wasser in Lösungsmitteln unlöslich sind. Hieraus läfst sich auch ein nicht näher beschriebenes *Aethylderivat* erhalten; mit Chlorbaryum giebt es das *Baryumsalz* $C_{20}H_{12}Ba_4O_9$, einen in Wasser sehr schwer löslichen, in Tafeln sich ausscheidenden Körper. Durch Ammoniak scheint das Purpurogallin in ein Amidoderivat überzugehen; mit Brom in Eisessig liefert es durchscheinende hellrothe Nadeln eines *Tetrabromids* $C_{20}H_{12}Br_4O_9$, die bei 202 bis 204° schmelzen, an der Luft sich schwärzen und in Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, sich leicht lösen. Aehnliche Derivate erhält man mittelst Chlor und Jod. Erhitzt man Purpurogallin mit concentrirter Schwefelsäure, so entweicht schweflige Säure und man erhält die *Verbindung* $C_{20}H_{12}O_{10}$; lange braune Nadeln, die mit Ammoniak sich violett, mit Natron und Kali sich blau färben. Durch Jodwasserstoffsäure wird Purpurogallin in eine Reihe von *Kohlenwasserstoffen* $(C_{10}H_{14})_n$ *(Cymole?)* übergeführt, von denen einer bei 195° siedet, ein anderer oberhalb 360° als dickliche Flüssigkeit destillirt. *Tetraacetylpurpurogallin*, $C_{20}H_{12}(C_2H_3O)_4O_9$, endlich entsteht in üblicher Weise mittelst Essigsäureanhydrid

(1) Wichelhaus, JB. f. 1872, 477. — (2) Compt. rend. 94, 1362. — (3) JB. f. 1869, 445.

(15 Thle.) am aufsteigenden Kühler während 5 bis 10 Stunden. Nach dem Umkrystallisiren bildet es goldglänzende Nadeln, die in Wasser nicht, in anderen Mitteln löslich sind und bei 186° schmelzen.

Dieselben (1) untersuchten die Oxydationsproducte des *Pyrogallols* in Gegenwart von Gummi arabicum. Auch hier erhielten Sie, wie schon Struve (2) fand, *Purpurogallin*, zweckmäfsig auf die Weise, dafs Sie zu 10 g Pyrogallol nach dem Auflösen in wenig Wasser 500 ccm einer 10procentigen Gummi arabicum-Lösung brachten und das Ganze in einem 2 Liter-Kolben einer möglichst grofsen Oberfläche der Luft aussetzten. Nach Verlauf von 2 Monaten erhält man sodann 67 Proc. Ausbeute an Purpurogallin. — Die Wirkungsweise des Gummis vermochten Sie nicht aufzuklären.

E. Nölting und E. v. Salis (3) haben Ihre (4) Untersuchungen über die *Nitroderivate* von *Kresolen* fortgesetzt. — *Dinitro-p-kresol-Aethyläther*, $C_6H_2(OC_2H_5)_{[1]}(NO_2)_{[2]}CH_{3[4]}(NO_2)_{[6]}$(5), schmilzt nach Ihnen bei 73°; er wurde aus dem Silbersalz des Dinitrokresols mittelst Jod- oder Bromäthyl in Alkohol bereitet. Der daraus erhaltene *Diamido-p-kresol-Aethyläther* wurde nur durch das *salzs. Salz* charakterisirt, welches mit Nitrosodimethylanilin in essigs. Lösung einen blauen, später violetten *Farbstoff* giebt. — *Dinitro-o-kresol-Aethyläther*, $C_6H_2(OC_2H_5)_{[1]}(CH_3)_{[2]}(NO_2)_{[4]}(NO_2)_{[6]}$, schmilzt im Gegensatz (6) zu den Angaben Städel's (51°) bei 46°. Auch hieraus bereitete Er das *salzs. Salz* des entsprechenden *Diamido o-kresol-Aethyläthers*, welches zur Vermeidung von Zersetzung im Schwefelwasserstoffstrom zu verdampfen ist. Es zeigte weifse, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Das schon beschriebene freie *Dinitro-o-kresol* giebt ein entweder wasserfrei oder mit 3 Mol. H_2O krystallisirendes *Baryumsalz*, das in heifsem Wasser leicht löslich ist. Das wasserhaltige Salz erscheint in langen feinen

(1) Compt. rend. **94**, 1254. — (2) JB. f. 1872, 416. — (3) Ber. 1882, 1858. — (4) JB. f. 1881, 564. — (5) JB. f. 1881, 521 (Dinitroäthyl-p-kresyläther). — (6) JB. f. 1881, 522 (Dinitroäthyl-o-kresyläther).

gelben glänzenden Nadeln; das wasserfreie bildet hellgelbe Wärzchen. Dieses Dinitrokresol ist mit dem von Armstrong und Field (1) erhaltenen sicherlich und mit dem von Beilstein und Kreusler (2) gewonnenen wahrscheinlich identisch. — Das bereits erwähnte *Trinitro-m-kresol* entsteht auch aus dem m-Kresol des Steinkohlentheers in Form feiner gelblich-weifser, bei 106° schmelzender Nadeln, die in den üblichen Lösungsmitteln löslich sind. Es verbindet sich nach Art der Pikrinsäure mit *Kohlenwasserstoffen* und gelang es mithin, eine *Naphtalinverbindung* $C_6H[CH_3, (NO_2)_3, OH] . C_{10}H_8$ darzustellen; citronengelbe feine Nadeln vom Schmelzpunkt 126 bis 127°, welche übrigens von Wasser sogleich zersetzt werden. Der entsprechende Aether : *Trinitro-m-kresol-Aethyläther*, $C_6H[CH_3, OC_2H_5, (NO_2)_3]$, wurde in üblicher Weise aus dem Silbersalz des Kresols bereitet. Er schmilzt bei 72°; in Wasser ist er fast unlöslich, aus Alkohol oder Aether krystallisirt er in kurzen dicken Nadeln. Uebergiefst man ihn mit alkoholischem Ammoniak, läfst zur Verdunstung des Flüssigen stehen und wiederholt diese Operation noch einmal, so entsteht *Trinitro-m-toluidin*, $C_6H[CH_3, NH_2, (NO_2)_3]$. Dasselbe wird durch Auflösen in Aether, Schütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Salzsäure und Verdunsten in würfelähnlichen Krystallen erhalten, die bei 136° schmelzen und in Alkalien sowie Erdalkalien mit dunkelrother Farbe sich zu unbeständigen Verbindungen lösen. Die derart erhaltene Ammoniumverbindung, dunkelbraunrothe Krystalle, dissociirt sich schon beim Hinstellen an der Luft. — Weil Laubenheimer (3) gefunden hatte, dafs das m-Monochlordinitrobenzol durch Ammoniak in ein Monochlornitroanilin der Constitution $C_6H_3Cl_{[1]}(NH_2)_{[3]}(NO_2)_{[4]}$ übergeht unter Abspaltung von Nitrit, Sie aber eine Ueberführung einer Nitrogruppe in Amid bei der obigen Reaction nicht constatiren konnten, so schliefsen Sie, dafs die Nitrogruppen in Ihrem *Tri-*

(1) JB. f. 1874, 476 f. — (2) JB. f. 1866, 360. — (3) JB. f. 1876, 381 f.; vgl. auch Nietzky, JB. f. 1878, 564 (Dinitrodiäthylhydrochinon) und Hepp, diesen JB. S. 456 (β-Trinitrotoluol).

nitro-m-kresol keine „benachbarte“ Stellung einnehmen und halten nun dafür, dafs letzterem folgende Constitutionsformel zukomme: $C_6H(OH)_{[1]}(NO_2)_{[2]}(CH_3)_{[3]}(NO_2)_{[4]}(NO_2)_{[6]}$. — Im Anschlufs an obige Untersuchungen erwähnen Sie, dafs wie Pikrinsäure und Trinitrokresol auch *Trinitroresorcin (Styphninsäure)* sich mit *Naphtalin* zu der Verbindung $C_6H(OH)_2(NO_2)_3 . C_{10}H_8$ (Schmelzpunkt 159°), sowie *Trinitroorcin* zu $C_6(CH_3)(OH)_2(NO_2)_3 . C_{10}H_8$ (Schmelzpunkt 120°) vereinige. Auch *Chrysaminsäure* scheint eine ähnliche Verbindung zu liefern.

Einer vorläufigen Mittheilung zufolge erhielt G. Bertoni (1) ein Mononitro-m-kresol (2) aus Nitroso-m-kresol. Letzteres wurde nach der Methode von Stenhouse und Groves (3) mittelst Nitrosylsulfat bereitet aus m-Kresol (4). Die bei der Reaction sich abscheidenden braunen Flocken des neuen Products wäscht man rasch, trocknet sie und krystallisirt aus Alkohol oder Benzol um. Der Körper zeigte sich identisch mit dem aus Nitrosodimethyl-m-toluidin erhaltenen (5). Nach Bertoni ist er *p-Nitroso-m-kresol*. In alkalischer Lösung läfst er sich durch alkalisches Ferricyankalium leicht in *p-Mononitro-m-kresol* umwandeln. Man kocht die Ingredienzen so lange, bis das Ganze eine gelbliche Färbung angenommen hat, säuert sodann an und schüttelt mit Aether aus. Mittelst kochenden Wassers läfst sich die Verbindung umkrystallisiren und zeigt sie danach hellgelbe, auch in Alkohol lösliche Nadeln. Das Natriumsalz krystallisirt in Tafeln.

E. Kayser (6) berichtete über nitrirte *Kresyläther* (7). Die Bereitung des früher (8) schon erwähnten Mononitroäthyl-o-kresyläthers (dem jetzt, allerdings zur Verbesserung der Nomenclatur, aber auch wieder zur Verwirrung derselben *(F.)* der Name *Mononitro-o-kresyläthyläther* gegeben wird) geschieht wie die der unten zu erwähnenden Isomeren auf folgende Weise. In Salpetersäure (2 bis 6 Thle.) von 1,5 spec. Gewicht, die mit

(1) Gazz. chim. ital. **12**, 302. — (2) Vgl. JB. f. 1881, 562. — (3) JB. f. 1877, 575. — (4) JB. f. 1873, 502. — (5) JB. f. 1879, 433. — (6) Ber. 1882, 1132. — (7) JB. f. 1881, 521 f. — (8) Daselbst, 522.

lem gleichen Volum Eisessig gemischt und in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz auf — 10 bis — 15° abgekühlt wird, gieſst man ein gleichfalls auf diese Temperatur gebrachtes Gemisch gleicher Volume des entsprechenden Kresyläthers (1 Thl.) und Eisessig tropfenweise ein. Nach dem Eintragen bringt man das Ganze in Eis und läſst damit so lange in Berührung, bis letzteres geschmolzen ist. Auf die Weise wird aus dem Reactionsproduct von o- und m-Kresyläther eine braunschwarze Krystallmasse, aus p-Kresyläther ein gleich gefärbtes Oel erhalten. Die Krystallmassen wurden nach dem Waschen mit Wasser in alkoholischem Ammoniak gelöst, durch freiwillige Verdunstung wieder abgeschieden und endlich aus Ligroïn einmal umkrytallisirt. Der Schmelzpunkt des Mononitro-o-kresyläthyläthers, $C_6H_3(CH_3, NO_2, OC_2H_5)$ (71°), ist bereits angegeben. Er krystallisirt in langen gelben Nadeln oder Säulen, die von alkoholischem Ammoniak selbst bei 200° nicht verändert werden. Durch concentrirte Salpetersäure gehen sie leicht in *Dinitro-o-kresyläthyläther* (1) über. — *Mononitro-m-kresyläthyläther* krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, aus Ligroïn in meist büschelförmig gruppirten dünnen Säulen vom Schmelzpunkt 54°. Auch diese Verbindung wird von alkoholischem Ammoniak nicht, wenigstens noch nicht bei 100° zersetzt. — *Mononitro-p-kresyläthyläther* lieſs sich sowohl auf obige Weise als aus *m-Mononitro-p-kresol* (2) durch Erwärmen des Silbersalzes mit Aethylbromid darstellen. Obschon er in beiden Fällen nicht weiter gereinigt wurde (er bildet ein nicht krystallisirbares Oel), so gab Kayser ihm dennoch die *Constitutions*formel $C_6H_3(CH_3)_{[1}(NO_2)_{[3]}(OC_2H_5)_{[4]}$, der letzteren Bildungsweise gemäſs. — Derselbe (3) erhielt durch Reduction der oben beschriebenen Nitrokresole in üblicher Weise die entsprechenden Amidoverbindungen. *Monoamido-o-kresyläthyläther*, $C_6H_3(CH_3, NH_2, OC_2H_5)$, ist wie *Monoamido-m-kresyläthyläther* flüssig; die *Acetylverbindung* von jenem krystallisirt rhombisch (in Tafeln)

(1) JB. f. 1881, 522 (Dinitroäthyl-o-kresyläther). — (2) JB. f. 1881, 564. — (3) Ber. 1882, 1134.

oder in Würfeln (aus Benzol) und schmilzt bei 108°, diejenige des m-Derivats in weifsen verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 114°. *Monoamido-p-kresyläthyläther* krystallisirt aus Wasser, worin er nicht leicht löslich ist, in weifsen langen Nadeln, die bei 40 bis 41° schmelzen; seine *Acetylverbindung* zeigt weifse glänzende, bei 106,5° schmelzende Blätter. Auch andere *Salze* (Chlorhydrat, Sulfat, Nitrat, Oxalat, Choroplatinat) wurden aus den Verbindungen dargestellt. — Trägt man *Dinitro-p-kresyläthyläther* (1) in eine mäfsig erwärmte Mischung von Zinn und Salzsäure ein, so erhält man nach der Einwirkung resp. Erkalten der Lösung das *Chlorhydrat* des *Diamido-p-kresyläthyläthers*, $C_6H_2[CH_3, (NH_2)_2, OC_2H_5)].HCl$, in schönen weifsen seideglänzenden Nadeln. Die freie *Base* ist ein farbloses oder gelbliches, angenehm riechendes Oel, das unzersetzt destillirbar ist und in einer Kältemischung nicht erstarrt.

H. Orth (2) giebt in einer kurzen Mittheilung an, dafs Er aus *m-Kresol* (aus Thymol (3)) *Benzyl-m-kresyläther* (besser *m-Kresylbenzyläther)* dargestellt habe. Zur Bereitung des m-Kresols nahm Er auf 100 g Thymol 40 g Phosphorsäureanhydrid. Für den Benzyläther erhitzte Er m-Kresolkalium mit wenig Alkohol und der entsprechenden Menge Benzylchlorid eine Stunde hindurch auf dem Wasserbade, destillirte sodann den Alkohol ab, behandelte mit Wasser, brachte das sich abscheidende Oel durch Abkühlen zum Erstarren und krystallisirte es sodann nach dem Abpressen aus Alkohol zweimal um. Der Körper zeigt weifse atlasglänzende Tafeln, die in Wasser nicht, in anderen Mitteln leicht löslich sind, bei 43° schmelzen und zwischen 300 und 305° sieden.

Derselbe (4) erhielt beim Nitriren des *m-Kresols* in Eisessig durch gleichfalls mit diesem verdünnte Salpetersäure zwei *isomere Mononitrokresole*, welche sich durch Behandeln mit Wasserdampf trennen liefsen, nachdem sie als schwarzes Oel durch Wasser zunächst abgeschieden waren. Das auf die

(1) JB. f. 1881, 521 (Dinitroäthyl-p-kresyläther). — (2) Ber. 1882, 1129. — (3) JB. f. 1878, 572. — (4) Ber. 1882, 1130.

Weise in die Vorlage übergehende *flüchtige* Nitrokresol, wahrscheinlich *o-Mononitro-m-kresol*, $C_6H_3(OH)_{[1]}(NO_2)_{[2]}(CH_3)_{[3]}$, oder $C_6H_3(OH)_{[1]}(NO_2)_{[6]}(CH_3)_{[3]}$, ist in Wasser wenig, in den übrigen Mitteln leicht löslich und scheidet sich aus Benzol in gelben, flächenreichen, bei 56° schmelzenden Krystallen aus. Das Kaliumsalz ist ein rother Körper. Das im Destillationsrückstand verbleibende *nicht flüchtige Mononitro-m-kresol* krystallisirt aus Wasser in feinen weifsen Nadeln oder bräunlichen Säulen vom Schmelzpunkt 129°, die ein blätteriges Kaliumsalz bilden. Nach ihm besitzt dieses Nitrokresol folgende Constitution: $C_6H_3(OH)_{[1]}(NO_2)_{[4]}(CH_3)_{[3]}$.

O. Wallach (1) erhielt aus dem Monoacetylderivat (Schmelzpunkt 159°) des von Tiemann (2) untersuchten (gewöhnlichen, vom Schmelzpunkt 99°) *Toluylendiamins*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NH_{2[2]}, NH_{2[4]})$, ein neues *Monoamidokresol* in folgender Weise. Das Acettoluylendiamin (1 Mol.) wurde in Salzsäure (2 Mol.) gelöst und in die Lösung Natriumnitrit (1 Mol.), gleichfalls in Lösung, eingetragen. Nachdem die Masse sodann erwärmt und die anfänglich lebhafte Entbindung von Stickstoff schwächer geworden war, schieden sich aus der erkaltenden Flüssigkeit lange spiefsige gelbe Krystalle eines *Monoacetamidokresols* $C_6H_3[CH_3, OH, NH(COCH_3)]$ aus. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol zeigte dasselbe glänzende, in heifsem Wasser sowie in Alkohol leicht lösliche Prismen, die unzersetzt in farblosen, bei 224 bis 225° schmelzenden Blättchen sublimirten. Beim Kochen von 1 Thl. dieses Acetylderivats mit 10 Thln. 25procentiger Salzsäure während einer viertel Stunde am aufsteigenden Kühler wird es leicht in *chlorwasserstoffs. Monoamidokresol* (farblose, auch in Alkohol und Aether lösliche Blättchen, die sublimationsfähig sind) verwandelt. Die freie, hieraus mittelst Kaliumdicarbonat erhaltene *Base*, $C_6H_3(CH_3, OH, NH_2)$, welche sogleich aus der wässerigen Reactionsmasse ausfällt, krystallisirt aus Wasser in farblosen, fettig anzufühlenden Blättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 159

(1) Ber. 1882, 2831. — (2) JB. f. 1870, 766.

bis 161°, die sich unzersetzt sublimiren lassen. Dieses Monoamidokresol ist, wie es nach sorgfältiger Wiederholung der Versuche von Knecht (1) sich herausstellte, *isomer* mit einem von Diesem dargestellten [aus Nitrotoluidin $C_6H_3(CH_{3[1]}NO_{2[3]}NH_{2[4]})$] aber nur flüchtig beschriebenen Körper der gleichen Zusammensetzung. Die von Demselben für diesen beobachtete Farbenreaction (Abscheidung dunkelblauer Flocken mit Ammoniak) kommt indeſs nach Wallach einer Verunreinigung zu. Gemäſs seiner Bildungsweise besitzt das von Knecht erhaltene *Monoamidokresol* die Structurformel $C_6H_3(CH_{3[1]}, NH_{2[3]}, OH_{[4]})$. Man kann dasselbe aus heiſsem Wasser oder Aether durch Umkrystallisiren sowie durch Sublimation reinigen. Aus der rohen Substanz läſst sich der farbstoffbildende Körper auch auf die Weise wegschaffen, daſs man das salzs. Salz in ammoniakalischer Lösung an der Luft abdunsten läſst. Es scheidet sich dadurch der blaue Farbstoff neben Salmiak ab, während das mit Ammoniak nicht zu verbindende Amidokresol aus der trockenen Masse durch kalten Aether auszuziehen ist. Letzteres zeigt in sublimirtem Zustande farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 143 bis 144° (auch 138 bis 139°, unrein?). — Rücksichtlich letzterer Untersuchung würde dem *Monoamidokresol* aus Acettoluylendiamin (Schmelzpunkt 159 bis 161°) die Structurformel $C_6H_3(CH_{3[1]}, OH_{[2]}, NH_{2[4]})$ beizulegen sein, beziehungsweise dem entsprechenden *Monoacettoluylendiamin* die folgende $C_6H_3[CH_{3[1]}, NH_{2[2]}, NH(COCH_3)_{[4]}]$. Aus diesem Amidokresol erhielt Wallach in bekannter Weise das von Knecht (2) beschriebene *Kresorcin* (Cresorcin) vom Schmelzpunkt 104 bis 105°, dem Ersterer somit die Structurformel $C_6H_3(CH_{3[1]}, OH_{[2]}, OH_{[4]})$ und den Namen *γ-Orcin* giebt.

Im Anschluſs an die von Baeyer und Fraude (3) mitgetheilten Untersuchungen über Phalteïne hat V. Drewsen (4) über *Parakresolphtaleïnanhydrid* berichtet. Dieses stellte Er aus reinem *p-Kresol* auf die Weise dar, daſs Er 20 Thle. des-

(1) Dieser JB. S. 698. — (2) Dieser JB. 698 f. — (3) JB. f. 1880, 669. — (4) Ann. Chem. **212**, 340.

selben mit 14 Thln. Phtalsäureanhydrid und 8 Thln. Schwefelsäure im Oelbade 6 bis 8 Stunden hindurch auf 160 bis 165° bis zur zähflüssigen Consistenz erhitzte. Aus dem Rohproduct entfernt man überschüssiges Kresol durch Destillation mit Wasserdampf und die übrigen Verunreinigungen durch wiederholtes Auskochen mit verdünnter Kalilauge, in welcher der Körper unlöslich ist, und zwar so lange, als die ablaufende Flüssigkeit noch bräunlich oder röthlich erscheint. Später wird dieser durch öfteres Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. In letzterem ist er ziemlich, in Chloroform leicht löslich, aus welcher Lösung er von schwach röthlich-gelber Farbe und dem Schmelzpunkt 246° sich ausscheidet. Nach Groth krystallisirt dieses Parakresolphtaleïnanhydrid rhombisch. a : b : c = 0,4638 : 1 : 0,7753. Es erscheint in Tafeln oder dicken Prismen, gebildet von (010) $\infty \breve{P} \infty$, (110) ∞P, (001) 0P und (011) $\breve{P} \infty$. Winkel (110) : (110) = 49°46′, (010) : (110) = 75°38′. Die Spaltbarkeit ist ziemlich deutlich nach (001); die optische Axenebene ist die Basis, a erste Mittellinie, der wahre optische Axenwinkel für Gelb 39°, Dispersion $\gamma < v$ und die Doppelbrechung positiv. Die *Constitution* dieses Phtaleïns wird nach Ihm durch die Formel $O{=}[C_6H_3(CH_3)]_2{=}C{=}[{-}C_6H_4{-}CO{-}O{-}]$ ausgedrückt. Kocht man dasselbe mit Eisessig und Zinkstaub, so erhält man *Parakresolphtalinanhydrid*, $O{=}[C_6H_3(CH_3)]_2{=}C{=}[H, {-}C_6H_4COOH]$. Man reducirt so lange, bis die Wasserstoffentbindung anfängt lebhaft zu werden, filtrirt und fällt mit Wasser. Dieses Product ist im Gegensatz zu dem Phtaleïn in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, besonders schön krystallisirt es aus Chloroform und zwar in weifsen Krystallen. Aus der alkalischen Lösung fällen Säuren die unveränderte Substanz aus; dieselbe schmilzt bei 210° und sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt. An der Luft oder auch in alkalischer Lösung wird das Phtalin nicht oxydirt, durch conc. Schwefelsäure geht es in einen Farbstoff über, chocoladefarbene Flocken, die sich in Aether mit gelber, rothgrün fluorescirender Farbe lösen. — Beim Schmelzen des *Parakresolphtaleïnanhydrids* mit Kalihydrat wird zunächst Wasser aufgenommen, später (bis zur Bildung

harzähnlicher Klumpen) bei 200° bildet sich ein Körper $C_{15}H_{14}O_3$, den Drewsen als *Dimethyldioxybenzophenon*, $[C_6H_3(CH_3, OH)-]_2=CO$, anspricht. Aus der mit Wasser behandelten Rohmasse wird er auf die Weise in gelben Nadeln abgeschieden, dafs man mit Säure bis zur milchigen Trübung versetzt, Alkohol hinzufügt, kocht bis zur klaren Flüssigkeit und erkalten läfst. Danach krystallisirt man aus Alkohol um. Er schmilzt bei 104 bis 105°, verflüchtigt sich bei höherer Temperatur unzersetzt und ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich. Neben diesem Keton entsteht bei der Reaction noch Benzoësäure, so dafs die Spaltung nach folgender Gleichung verläuft : $C_{22}H_{18}O_3 + 2H_2O = C_{15}H_{14}O_3 + C_7H_6O_2$. Das Phtaleïnanhydrid erleidet ferner durch Erhitzen mit viel conc. Schwefelsäure auf 200° eine Umwandlung in ein Anthrachinonderivat, wahrscheinlich *Methylerythrooxyanthrachinon* (1). Das Product wurde nicht analysirt; man kann es auch direct aus 1 Thl. p-Kresol, 1 Thl. Phtalsäureanhydrid und 20 Thln. conc. Schwefelsäure erhalten, derart, dafs man die Masse etwa 2 Tage hindurch langsam von 160 bis 200° erhitzt. Es sublimirt in röthlich-gelben Nadeln und ist in Alkalien mit violettrother Farbe löslich.

R. H. C. Nevile und A. Winther (2) veröffentlichten eine gröfsere Abhandlung über *Orcin* und isomere *Dioxytoluole*. Ein *Dioxytoluol* der Structurformel $C_6H_3(CH_{3[1]}, OH_{[2]}, OH_{[5]})$ gelang Ihnen auf folgende Weise darzustellen. *m-Mononitro-o-toluidin*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NH_{2[2]}, NO_{2[5]})$, vom Schmelzpunkt 127 bis 129° (3) wurde in üblicher Weise mit Kaliumnitrit in schwefels. Lösung (40 g Toluidin auf 300 g gleicher Volumen Schwefelsäure und Wasser) versetzt und danach mit neuen Mengen verdünnter Schwefelsäure (1600 g einer Mischung von 1 Vol. Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser) auf 70 bis 90° erwärmt; hierdurch erhält man zunächst neben etwas Dinitro-o-kresol (Schmelzpunkt 84 bis 86°) *m-Mononitro-o-oxytoluol (m-Mononitro-*

(1) Erythrooxyanthrachinon, siehe JB. f. 1874, 542. — (2) Ber. 1882, 2976 bis 2995; Chem. Soc. J. **41**, 415 bis 527. — (3) JB. f. 1880, 486 (128°).

o-kresol), $C_6H_3(CH_{3[1]}, OH_{[2]}, NO_{2[5]})$. Man kann diese Körper mittelst kalter Kalilauge trennen, in welcher das Salz des Dinitrokresols schwer löslich ist, oder auch durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, in welchem das m-Nitro-o-oxytoluol etwas leichter als jener Körper sich löst. Letzteres krystallisirt aus Wasser in feinen seideglänzenden hellgelblichen Nadeln, die anfangs (krystallwasserhaltig?) zwischen 30 und 40°, nach dem Trocknen indefs (an der Luft oder bei 100°) bei 94,6 bis 95° schmelzen. Auch die aus Aether krystallisirte Substanz schmilzt bei letzterer Temperatur. Uebrigens erhält man das gleiche Nitrooxytoluol leichter durch einfaches Kochen des m-Nitro-o-toluidins mit Natronlauge und zwar fast ohne Nebenproducte; durch Zinn und verdünnte Salzsäure wird es leicht in *m-Monoamido-o-oxytoluol (m-Monoamido-o-kresol)*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, OH_{[2]}, NH_{2[5]})$ übergeführt, welches übrigens nur als *salzs. Salz* erhalten wurde. Aus diesem liefs sich das oben erwähnte Dioxytoluol (1, 2, 5) nach dem Auflösen in viel schwefelsäurehaltigem Wasser durch Hinzufügen einer verdünnten Lösung von salpetrigs. Kalium und Kochen mit mehr Wasser gewinnen. Aus dem Filtrat kann man sodann den rohen Körper durch Aether ausziehen und später durch Sublimation sowie Krystallisation aus Benzol reinigen. Das so dargestellte reine *Dioxytoluol* von der oben angegebenen Formel erscheint in weifsen perlmutterglänzenden, bei 124 bis 125° schmelzenden, in den üblichen Mitteln leicht löslichen Blättchen; es ist übrigens identisch mit dem *Hydrotoluchinon* (1); mit Natronlauge giebt es eine blaugrüne, bald dunkelbraun werdende Färbung, mit Chlorkalk eine ähnliche. — Ein isomeres *Dioxytoluol*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, OH_{[2]}, OH_{[4]})$, entsteht aus *o-Mononitro-p-toluidin* (2) vom Schmelzpunkt 78°. Dasselbe (40 g) wird zur Ueberführung in *o-Mononitro-p-oxytoluol*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NO_{2[2]}, OH_{[4]})$, in schwefels. Lösung (300 g eines Gemisches von 2 Vol. Schwefelsäure und 3 Vol. Wasser) wie üblich mit einer Lösung von Kaliumnitrit versetzt und sodann mit einer Mischung gleicher Theile Schwefelsäure und

(1) Nietzky, JB. f. 1877, 475. — (2) JB. f. 1874, 754; f.

Wasser (3 kg) erhitzt. Das Nitrooxytoluol scheidet sich aus der erkaltenden Masse zum Theil aus, zum Theil erhält man es aus dem Filtrat mittelst Aether. Es kann aus ätherischer Lösung nach dem Schütteln mit Thierkohle sowie durch Umkrystallisiren aus Wasser rein gewonnen werden und zeigt es danach gelbe harte, bei 77 bis 77,4° schmelzende Prismen, die in Alkalien oder Alkalicarbonaten mit orangerother Farbe sich lösen. Mit Zinn und verdünnter Salzsäure gehen dieselben in die nicht weiter untersuchte salzs. Amidoverbindung über, welche letztere zur Umwandlung in das Dioxytoluol mit Schwefelsäure und Wasser (13 g zu gleichen Volumen) in der Wärme in Lösung gebracht, nach dem Abkühlen und Zusetzen von 100 g Wasser mit verdünntem Kaliumnitrit bis zum Auftreten des Geruchs nach salpetriger Säure versetzt und sodann auf 90 bis 95° erwärmt wird. Aus der Rohmasse zieht man das Dioxytoluol durch Aether aus, kocht das von diesem abdestillirte rothbraune Oel mit Benzol aus, verdunstet von letzterem und destillirt die hinterbleibende Masse. Das Destillat, welches nach kurzer Zeit zu Krystallen erstarrt, kann zur Reinigung wiederholt sublimirt und aus Benzol oder Toluol umkrystallisirt werden. Das so gewonnene reine *Dioxytoluol* (1, 2, 4) schmilzt bei 104 bis 105°; es scheint mit dem von Hakansson (1) erhaltenen *α-Isorcin* trotz des von Diesem hierfür angegebenen Schmelzpunktes (88°) identisch zu sein. Die auf letzteres passenden Reactionen (1) mit Eisenchlorid, Chlorkalk und Ammoniak trafen auch bei dem Dioxytoluol zu; aufserdem aber färbt sich dieses mit Chloroform und Natron beim Erhitzen rosenroth. Jedenfalls ist aber dasselbe identisch mit dem von Knecht (2) dargestellten *Kresorcin*. — Das bereits von Tiemann und Nagajosi Nagai (3) unter dem Namen *Homobrenzcatechin* beschriebene *Dioxytoluol*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, OH_{[3]}, OH_{[4]})$ (?), haben Nevile und Winther aus *m-Mononitro-p-toluidin* (4) erhalten. Dieses führten Sie nach der Vorschrift von Wagner (5) in

(1) JB. f. 1873, 429. — (2) Dieser JB. S. 698 f. — (3) JB. f. 1877, 776; f. 1878, 766. — (4) JB. f. 1874, 748. — (5) JB. f. 1874, 477.

das von Diesem beschriebene (1) *Mononitrokresol* über, indeſs mit der Modification, daſs Sie auf 10 g des Nitrotoluidins anfangs 50 bis 100 g einer Mischung von 1 Thl. Wasser und 5 Thln. Natron nahmen. Man läſst 15 Stunden hindurch kochen, erneuert die Lauge und fährt eventuell wiederholt mit dem Kochen fort, bis Alles in Lösung gegangen. Die Rohmasse destillirt man danach mit verdünnter Schwefelsäure. Das Nitrokresol läſst sich sodann nach dem Amidiren durch Zinn und Salzsäure derart in das Dioxytoluol (1, 3, 4) verwandeln, daſs man (1 g) des salzs. Amins in Wasser (100 g) und Schwefelsäure (13 g) löst, abkühlt, mit Kaliumnitrit (0,6 g) versetzt, erwärmt und später nach dem Filtriren mit Aether auszieht. Nach dem Verdunsten des letzteren verbleibt es als Oel. — *Dioxytoluol*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, OH_{[3]}, OH_{[5]})$, endlich ist das bekannte *Orcin*, dessen Constitution schon von Tiemann und Streng (2) in diesem Sinne entschieden wurde. Nevile und Winther stellten es aus m-Nitro-m-toluidin und dieses aus *Dinitrotoluol* (1, 3, 5) mittelst *Dinitro-p-toluidin* dar. Letzteres (Schmelzpunkt 166° (3)) kann in schwefels. Lösung (gleiche Volumen Säure und Wasser) durch Kaliumnitritlösung leicht in die Diazoverbindung und diese (in Lösung) durch Eintragen in heiſsen Alkohol in das *Dinitrotoluol* (4) übergeführt werden. Dasselbe giebt beim Behandeln mit alkoholischem Schwefelammonium *m-Mononitro-m-toluidin*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NO_{2[3]}, NH_{2[5]})$, welches zur Trennung von einem weiſsen Körper in salzs. Lösung 12 Stunden hindurch hinzustellen ist, wodurch letzterer in Flocken sich absetzt. Das Filtrat hiervon scheidet durch Ammoniak das Nitrotoluidin ab, welches aus Aether oder Alkohol in rothbraunen starken, bei 98 bis 98,4° schmelzenden Nadeln krystallisirt, die auch in Wasser etwas löslich sind. Dieselben werden ganz analog den obigen Methoden in schwefels. Lösung mittelst Kaliumnitrit in *m-Mononitro-m-oxytoluol* [$C_6H_3(CH_{3[1]}, NO_{2[3]}, OH_{[5]})$, hellgelbe glänzende starke Nadeln vom Schmelzpunkt 90 bis 91° (aus

(1) JB. f. 1874, 477. — (2) JB. f. 1881, 565. — (3) JB. f. 1870, 580 u. f. 1881, 521 (Dinitrotoluidin). — (4) JB. f. 1881, 522 (Schmelzpunkt 92,4°).

Benzol) oder 60 bis 62⁰ (mit einem Molekül H_2O, aus Wasser), die mit Wasserdämpfen nicht flüchtig sind] verwandelt und kann dieses leicht durch Zinn und Salzsäure in m-Monoamido-m-oxytoluol übergeführt werden. Die Base selbst wurde nicht isolirt; aus dem Chlorhydrat (1 g) derselben (welches übrigens auch nicht näher charakterisirt wurde) liefs sich mittelst Kaliumnitrit (0,6 g) in schwefels. Lösung (13 g Säure, ein gleiches Volum Wasser und, nach späterer Verdünnung mit 100 g Wasser, unter Abkühlen) bei 30 bis 50⁰ das *Dioxytoluol* (1, 3, 5) gewinnen, das mit dem *Orcin* in jeder Beziehung sich als identisch erwies. Beide Körper schmolzen übrigens, den geläufigen Angaben für Orcin entgegen, nach 14tägigem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure, also wasserfrei, bei 106 bis 108⁰. Dieses Dioxytoluol (Orcin) stellten Sie ferner dar 2) aus einer *m-Monobromtoluol-m-sulfosäure* (1, 3, 5), deren Chlorid sowie Amid früher (1) beschrieben wurde, und zwar in üblicher Weise durch Schmelzen mit Kali; 3) aus *m-Monobrom-m-toluidin* (2), das zunächst durch die Diazoverbindung in schwefels. Lösung in *m-Monobrom-m-oxytoluol* (weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 56 bis 57⁰) zu verwandeln und sodann mit Kali bei 280 bis 300⁰ in Orcin überzuführen war; 4) aus *m-Dibromtoluol* (3), gleichfalls durch Kalihydrat; 5) endlich aus einer *m-Toluoldisulfosäure*, welche letztere aus o-Amidotoluolsulfosäure (4) beziehungsweise einer aus dieser durch rauchende Schwefelsäure bei 150 bis 170⁰ erhaltenen *o-Monoamidotoluoldisulfosäure* gewonnen war. Um zu erweisen, dafs diese (deren nähere Beschreibung übrigens fehlt) beide Sulfogruppen zu Methyl in Metastellung besitze, wurde sie durch die Diazoverbindung und Kochen derselben mit Salpetersäure in ein *Dinitro-o-kresol* übergeführt, das mit dem von Ihnen (5) sowie Nölting und Salis (6) untersuchten identisch ist und in dem nach Denselben die beiden Nitrogruppen in der Metastellung zu Methyl vorhanden sind. Diese Amidotoluoldisulfosäure konnte mittelst der Diazoverbindung

(1) JB. f. 1880, 917. — (2) Daselbst, 483. — (3) JB. f. 1871, 450. — (4) JB. f. 1880, 916. — (5) JB. f. 1880, 919. — (6) JB. f. 1881, 564.

und Alkohol in die Toluol-m-disulfosäure (die gleichfalls nicht näher beschrieben ist) und diese mit Kali bei 280 bis 320° in Orcin verwandelt werden.

L. Barth und J. Schreder (1) haben im Anschluſs an Ihre (2) früheren Untersuchungen über die Einwirkung von schmelzendem Natron auf Phenol und Säuren nun auch diese auf *Orcin* und *Gallussäure* studirt. Schmilzt man Orcin mit der sechsfachen Menge Natriumhydroxyd so lange, bis nach Eintreten einer dunkelbraunen Farbe die Masse schaumig wird, so ist dasselbe fast unverändert geblieben; durch weiteres Erhitzen, wodurch anfangs ein heftiges Schäumen eintritt, erhält man indeſs eine schwarzbraune, nun von einem dichteren Schaum durchsetzte Masse, welche im Wesentlichen drei Körper einschlieſst. Um diese zu gewinnen, trägt man den Inhalt der Schale in verdünnte Schwefelsäure ein, filtrirt noch warm von braunen Flocken ab, schüttelt das Filtrat mit Aether und rührt die vom Auszug verbleibende feste Substanz mit wenig Wasser an. Dieses löst den gröſsten Theil, während der Rest (A) nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser mittelst Thierkohle lange weiſse atlasglänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln ausscheidet von der empirischen Formel $C_{13}H_{12}O_4$. Dieselben sind in Alkohol und Aether leicht, in heiſsem Wasser schwer löslich, geben keine Farbenreaction mit Eisenchlorid und färben sich bei 260° dunkelbraun, ohne zu schmelzen. Vielleicht besitzt der Körper die Formel $C_6H_3(OH)_2-CH_2-C_6H_3(OH)_2$ *(Tetraoxydiphenylmethan ?)*. Die von letzterem gewonnene Mutterlauge enthielt Phloroglucin. — Versetzt man das Filtrat von (A) mit neutralem Bleiacetat, so fällt ein lichtgrauer Niederschlag, der nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff ein Filtrat lieferte, das an Aether eine rothbraune syrupöse, allmählich, aber nicht völlig erstarrende Masse (B) abgab. Das Filtrat vom Bleiniederschlage sodann lieſs sich mit ammoniakalischem Bleiacetat von Neuem fällen, aus welcher Fällung durch Schwefelwasser-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 86, 565. — (2) JB. f. 1879, 508 f. (Phenol) und 674 (Säuren).

stoff und Ausschütteln des Filtrats mit Aether ein hellgelber krystallinischer Körper (C) gewonnen werden konnte. Aus der Masse (B) wurde mittelst fractionirter Fällung mit Bleizucker hauptsächlich *Brenzcatechin* erhalten, während (C) wesentlich aus *Phloroglucin* (schwerer löslich) und *Resorcin* bestand, die durch wenig kaltes Wasser von einander zu trennen waren. — Für Gallussäure wurden beim Verschmelzen mit der 10fachen Menge Natron wesentlich die früher (1) verzeichneten Resultate erhalten, doch liefs sich auch *Phloroglucin* im Reactionsproduct auffinden.

E. Knecht (2) beschrieb ein neues Isomeres des *Orcins (Kresorcin)*, das Er aus einem fabrikmäfsig dargestellten *Dinitrotoluol* bereitete. Zu dem Ende wird dieses zunächst in das Nitrotoluidin $C_6H_3(CH_3)_{[1]}NO_{2[2]}NH_{2[4]}$ und mittelst Natriumnitrit letzteres in die entsprechende Diazoverbindung verwandelt, welche durch Kochen mit viel verdünnter Schwefelsäure (1½ Liter Säure auf 10 g Nitrotoluidin) in *Mononitrokresol*, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)OH$, überzuführen ist. Dieses kann aus der rohen, von einem Harz abfiltrirten Masse in üblicher Weise durch Ausziehen mit Aether u. s. w. gewonnen und später (nachdem das anfangs erhaltene Oel über Schwefelsäure erstarrt ist) aus Petroleumäther umkrystallisirt werden (Ausbeute 50 Proc.). Dasselbe ist ein rothbrauner, bei 78° schmelzender Körper, der in den üblichen Mitteln, mit Ausnahme von kaltem Wasser und Schwefelkohlenstoff (in welchem er sich schwer löst) leicht löslich ist. Der entsprechende *Methyläther*, $C_6H_3(CH_3, NO_2, OCH_3)$, mittelst methylalkoholischem Kali und Jodmethyl bei 140° gewonnen, ist ein gelbes, mit Wasserdampf flüchtiges, bei 266 bis 267° siedendes Oel. Zur Reduction des Nitrokresols rührt man dasselbe mit concentrirter Salzsäure zu einem Brei an, bringt granulirtes Zinn hinzu und erwärmt; man erhält sodann in üblicher Weise *chlorwasserstoffs. Monoamidokresol* (3) in weifsen flockigen Kryställchen, die nicht weiter geprüft, sondern in schwefelsaurer,

(1) JB. f. 1879, 675. — (2) Ann. Chem. **215**, 83; Ber. 1882, 298; Monit. scientif. [3] **12**, 501. — (3) Siehe Wallach, diesen JB. S. 689 f.

mit Wasser verdünnter Lösung direct mit Natriumnitrit in die Diazoverbindung verwandelt wurden. Auch diese wurde nicht weiter untersucht, sondern durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in das neue Dioxytoluol : *Cresorcin*, $C_6H_3CH_3(OH)_2$ (besser *Kresorcin*), übergeführt. Durch Ausziehen der Rohmasse nach Abfiltriren eines Harzes erhält man zunächst ein Oel, das sich destilliren läfst. Aus der Fraction 250 bis 280°, welches in der Vorlage erstarrt, kann man sodann durch Umkrystallisiren, zunächst aus Toluol, sodann Petroleumäther den neuen Körper vom Schmelzpunkt 103° gewinnen, der in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Benzol und Toluol schwer, noch schwieriger in Petroleumäther löslich ist. Aus letzterem erscheint er in schneeweifsen Kryställchen. Dieses Kresorcin ähnelt dem Resorcin zum Verwechseln. In der *Krystallform* unterscheidet es sich jedoch von demselben; nach Untersuchungen von P. Groth ist es monoklin und zeigt die Combination : (100) $\infty P \infty$, (010) $\infty P \infty$, (001) 0 P. Mit Eisenchlorid giebt es eine grünblaue, unbeständige Färbung; durch Phtalsäureanhydrid wird es in eine dem *Fluorescëin* (1) völlig gleichende Substanz übergeführt. — Behandelt man das obige Nitrotoluidin mit einem Ueberschufs von Kaliumnitrit, so erhält man nach späterem Kochen *Dinitrokresol*, $C_6H_2CH_3(NO_2)_2OH$, aus Wasser krystallisirende, feine gelbe Nadeln.

Mit dem soeben beschriebenen Kresorcin ist offenbar eine Substanz identisch, welche von G. Vogt und A. Henninger (2) schon im Jahre 1875 bereitet, aber nicht Gegenstand einer verbreiteten Abhandlung wurde. Dieselbe benannten Sie *Lutorcin*. Sie besitzt die Formel $C_6H_3CH_3(OH)_2$ und entsteht, wenn man auf p-Kresol in Chloroformlösung (2 Thle.) Brom (1 Mol.) in gleicher Lösung wirken läfst und das erhaltene *Monobrom-p-kresol* $C_6H_3CH_3BrOH$ (lange farblose, bei 17 bis 18° schmelzende, sowie zwischen 217 und 218° destillirende Nadeln) mit Kali bei 200 bis 210° schmilzt. Aus Wasser wie aus Benzol oder Chloroform krystallisirt dieses Lutorcin wie das Kresorcin in kleinen

(1) JB. f. 1878, 561; siehe S. 700. — (2) Compt. rend. 94, 650.

weifsen, zu Warzen gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 104 bis 105°. Mit Alkalien oder Alkalicarbonaten, Chlorkalk oder Permanganat färbt es sich an der Luft blutroth, mit Eisenchlorid schmutzig dunkelgrün, aus welcher so gefärbten Masse sich allmählich ein rothbraunes, später röther werdendes Präcipitat absetzt, das ein Oxydationsproduct vorstellt. Ammoniak verwandelt das Lutorcin in *Lutorceïn*, eine gelbbraune sowie gelb färbende Substanz; das aus jenem mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure dargestellte *Phtaleïn* ist mit dem unten abgehandelten homologen Fluoresceïn offenbar gleichfalls identisch. Nach Vogt und Henninger giebt dasselbe in alkalischer Lösung eine sehr schön grüne Fluorescenz und liefert es mit Brom ein rothes, dem Eosin (2) ähnelndes Substitutionsproduct. — Das gleiche Lutorcin entsteht auch durch Schmelzen der p-Kresolsulfosäure mit Kali, indefs erst bei 300 bis 320°; als Nebenproduct erhält man sowohl von dieser Schmelze als von der mit Bromkresol Protocatechusäure, bei der ersteren Operation mehr, bei der letzteren weniger.

Die S. 699 erwähnte, von Knecht aus *Kresorcin* dargestellte, Fluoresceïn ähnliche Substanz hat Derselbe (1) zum Gegenstand einer weiteren Untersuchung gemacht. Dieses *homologe Fluoresceïn* besitzt die Formel $C_{22}H_{16}O_5$; es bildet ein bei 260° schmelzendes *Acetylderivat* und ein dem Eosin (2) gleichendes *Bromderivat*. — Ferner fand Er, dafs das gleichfalls oben beschriebene *Mononitrokresol* in wässeriger Lösung mit Bromwasser *Dibromnitrokresol* $C_6H(Br_2, CH_3, NO_2, OH)$ bilde, das nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 83° erscheint, die in heifsem Wasser sehr schwer löslich sind. — Durch Reduction des Nitrokresolmethyläthers mit Zinn erhielt Er endlich *Monoamidokresol-Methyläther*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NH_{2[2]}, OCH_{3[4]})$, einen aus Wasser umkrystallisirbaren, seideglänzende Nadeln zeigenden Körper, der bei 47° schmilzt und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist. — Im Anschlufs hieran theilt Derselbe mit, dafs das *Betor-*

(1) Ann. Chem. **215**, 95; Ber. 1882, 1068. — (2) JB. f. 1876, 441.

cinol (1) mit Phtalsäure einen fluoresceïnähnlichen Körper nicht giebt, wodurch Er in Rücksicht auf die Constitution dieses Orcins und weitere Betrachtungen, welche anzuführen hier überflüssig erscheint, zur Ueberzeugung kommt, dafs alle homologen *Resorcine*, in welchen sich ein Substituent in der Metastellung zu den beiden Hydroxylen befindet, Fluoresceïnverbindungen zu bilden überhaupt nicht im Stande seien. — Auch beobachtete Er, dafs sich *Resorcin* und *Kresorcin* durch eine Reaction von einander unterscheiden lassen; erhitzt man ersteres nach Brunner (2) mit etwas Nitrobenzol und concentrirter Schwefelsäure, so erhält man eine blaue Schmelze, welche nach dem Auflösen in Wasser mit Alkali eine zinnoberroth fluorescirende Flüssigkeit giebt, während beim gleichen Versuch für Kresorcin weder Farbstoffbildung noch Fluorescenz eintritt (3).

Um die oben angeführte Idee über die Fluoresceïnbildung zweiatomiger *Phenole* experimentell zu prüfen, versuchte E. Knecht (4), das vom *Mesitylen* sich herleitende zweiatomige Phenol darzustellen und erhielt Er es wirklich auf folgende Weise aus Mesitylen. Dieses wurde in die bekannte Dinitroverbindung (5) und letztere in *Mononitromesidin* (6) nach folgender Methode verwandelt. Man übergiefst 25 g Dinitromesitylen mit 150 g absolutem Alkohol sowie 25 g concentrirtem wässerigem Ammoniak, erhitzt am aufsteigenden Kühler auf dem Wasserbade und leitet zwei Tage lang einen raschen Strom Schwefelwasserstoff durch die Masse, indem man von Zeit zu Zeit das verdunstende Ammoniak zersetzt. Im Uebrigen verfährt man wie üblich. Versetzt man dieses Nitromesidin in verdünnter schwefels. Lösung unter Abkühlen mit der theoretischen Menge Natriumnitrit und kocht sodann mit der verdünnten Säure, so erhält man ein gelbes, bald erstarrendes Oel, das nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser sich als *Mononitromesitol*, $C_9H_{11}ONO_2$, erwies. Dasselbe krystallisirt in gelben, bei 64° schmelzenden Blättchen, die sich in Alkohol und Aether

(1) JB. f. 1880, 661. — (2) Dieser JB. : technische Chemie. — (3) Vgl. die Reaction JB. f. 1877, 564. — (4) Ann. Chem. **215**, 97; Ber. 1882, 1375. — (5) JB. f. 1874, 391. — (6) JB. f. 1849, 402.

leicht lösen und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig sind. Mit Zinn und Salzsäure geht es in *Monoamidomesitol*, $C_9H_{11}ONH_2$, farblose, leicht verharzende Krystalle, über, deren *salzs. Salz* farblose Nadeln zeigt. Zur Ueberführung in die Diazoverbindung wird letzteres nach dem Auflösen in Wasser ohne Hinzufügung von Säure mit Natriumnitrit versetzt; durch Kochen erhält man sodann das entsprechende *Dioxymesitylen*, $C_6H(CH_3)_3(OH)_2$, welches Er *Mesorcin* nennt. Dieses zieht man aus der von einem Harz abfiltrirten Lösung durch Aether aus und reinigt es durch Sublimation. In kaltem Wasser ist der Körper ziemlich schwer löslich; er sublimirt in sehr dünnen weifsen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 149 bis 150°. Ammoniakalische Silberlösung wird von ihm schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirt; versetzt man seine wässerige Lösung mit Eisenchlorid, so entsteht unter vorübergehender Grünfärbung ein graugelber Niederschlag, welcher sammt der obenstehenden Flüssigkeit durch Destillation mit Wasserdampf ein gelbes Destillat giebt, aus welchem mittelst Aether goldgelbe Krystalle von *Oxyisoxylolchinon* ausgezogen wurden, das übrigens nur durch die Reaction mit Kalk oder Alkali (1) als solches charakterisirt wurde. — Durch Einwirkung von Phtalsäure bei Gegenwart concentrirter Schwefelsäure giebt das *Mesorcin* wirklich einen Fluoresceïn ähnlichen Farbstoff; ein braunes, aus alkalischer Lösung durch Säuren fällbares Pulver, dessen Alkalilösung tief roth ist und in verdünnter Lösung eine Rosafärbung mit intensiv grüner Fluorescenz besitzt. Indefs entsteht dieser gleiche Farbstoff auch mittelst Schwefelsäure allein und kann er daher ein Phtaleïn des Mesorcins nicht vorstellen.

V. Oliveri (2) beschrieb einige Derivate des *p-Xylenols* (3), das Er aus dem nach Jacobsen (4) abgeschiedenen p-Xylol des Steinkohlentheeröls bereitete. *Nitroso-p-xylenol*, $C_6H_2[(CH_3)_2, NO, OH]$, läfst sich durch Hinzufügen von 15 g p-Xylenol (in Kali gelöst) zu einer Lösung von 60 g Kaliumnitrit in 3 Liter

(1) JB. f. 1876, 506. — (2) Gazz. chim. ital. **12**, 161. — (3) JB. f. 1879, 518. — (4) JB. f. 1878, 385.

Wasser, Kühlen mit Eis und spätere Zersetzung mit 36 g Essigsäure in 360 g Wasser bereiten. Der Körper krystallisirt in langen röthlichen Nadeln, die in Wasser fast nicht, in anderen Mitteln jedoch löslich sind und unter Zersetzung bei 160 bis 165° schmelzen. — *α-Mononitro-p-xylol*, $C_6H_2[(CH_3)_2, NO_2, OH]$, kann man aus dem Nitrosoderivat (5 g) nach Auflösen in verdünntem Kali durch Oxydation mit (80 g) Ferricyankalium erhalten. Man erwärmt auf dem Wasserbade, bis die Farbe der Masse von Roth in Gelb übergegangen; später wird mit Schwefelsäure angesäuert und sodann das Präcipitat anfangs aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser, nachher aus diesem allein umkrystallisirt. Man erhält feine, fast farblose Nadeln, die in kaltem Wasser wenig sich lösen und bei 115° schmelzen. Das isomere *β-Mononitro-p-xylol* stellt man mittelst rauchender Salpetersäure in Eisessig dar; es repräsentirt ein gelbliches Oel, das weder im Vacuum noch in Schnee zum Erstarren zu bringen ist und bei 236° unter partieller Zersetzung siedet. Das *Baryumsalz*, $(C_8H_8NO_2-O)_2Ba$, krystallisirt wasserfrei in purpurfarbenen Schuppen. Das dritte Isomere : *γ-Mononitro-p-xylol*, wird aus der Sulfosäure des *p-Xylenols* (1) bereitet mittelst Salpetersäure nach dem Auflösen in Wasser. Die ausfallenden Krystalle kann man durch Destillation im Wasserdampfstrom reinigen, wonach sie in schönen canariengelben Schuppen sich darbieten. Sie schmelzen bei 89° und sind in Wasser wenig löslich. Das *Kaliumsalz*, $C_8H_8NO_2-OK . H_2O$, zeigt gleichfalls canariengelbe Schuppen. — Leitet man in p-Xylenol, das mit Natrium versetzt ist, bei 180° im Oelbade Kohlensäure ein, etwa 12 Stunden hindurch, so erhält man *p-Xylenolsäure*, $C_6H_2[(CH_3)_2, OH, COOH]$. Diese wird in üblicher Weise mit Aether aus der gelösten Masse ausgezogen und durch das Natriumsalz resp. Ausfällen desselben gereinigt. Man krystallisirt sie endlich nach Hinzufügen von Thierkohle aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol um. Sie bildet farblose borstige Nadeln, die in Wasser wenig löslich sind und bei 137° schmelzen. Das *Baryumsalz* (+ 4 H_2O) zeigt

(1) JB. f. 1878, 581.

büschelförmig vereinigte Nadeln. Mit der Xyletinsäure von Wroblevsky (1) ist der Körper isomer.

O. Widmann (2) berichtete über eine Synthese von *Thymol* aus *Cuminol* und zwar mit Hülfe der früher (3) von Ihm angegebenen Reaction der Ueberführung von Adehyden in Amine. Zur Ausführung der Operation bediente Er sich eines durch die Disulfitverbindung völlig gereinigten Cuminols. Dieses trägt man in ein Gemisch von 7 Thln. rauchender Salpetersäure und 14 Thln. concentrirter Schwefelsäure ein unter Kühlung derart, daſs die Temperatur der Masse 15° nicht überschreitet. Später gieſst man in durch Eis gekühltes Wasser, wonach man das ausfallende *Mononitrocuminol* (4) durch einfaches Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen kann. Es schmilzt sodann bei 54°. Von diesem Körper werden zur Ueberführung in das Chlorid : *Mononitrocymylenchlorid*, $C_6H_3\equiv(NO_2, CHCl_2, C_3H_7)$, 7 g allmählich in 8 g Phosphorpentachlorid unter Schütteln und Vermeiden starker Erhitzung eingetragen. Das in üblicher Weise durch Eingieſsen in kaltes Wasser später erhaltene Oel wurde nicht völlig, sondern nur auf die Weise gereinigt, daſs es in Aether gelöst und die Lösung verdunstet wurde. Dasselbe löst man für die Reduction in Alkohol, versetzt mit starker Salzsäure, kühlt mit Eis und setzt Zink derart vorsichtig hinzu, daſs die Temperatur der Mischung 12° nicht überschreitet und zwar so lange, bis eine Probe der Lösung durch Wasser nicht mehr gefällt wird. Die letztere (Amidoverbindung) wird sodann nach Zusatz von Zinkstaub mit Salzsäure einige Stunden hindurch erwärmt, nach Verdampfen des Alkohols darauf mit Sodalösung neutralisirt und wird mittelst Natriumacetat das entstandene *Cymidin*, $C_6H_3\equiv(CH_3, C_3H_7, NH_2)$, gefällt. Dieses läſst sich durch Destillation mit Wasserdampf reinigen und stellt danach ein Oel vor von unangenehmem, an Thymol erinnerndem Geruch, das in Wasser wenig löslich ist und einen damit befeuchteten Fichtenspahn, wenn er Chlorwasserstoffdämpfen aus-

(1) JB. f. 1868, 458 f. — (2) Ber. 1882, 166. — (3) JB. f. 1880, 542. — (4) JB. f. 1879, 558 (Lippmann und Strecker).

gesetzt wird, gelb färbt. Das *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{13}NH_2 . HCl$, krystallisirt langsam in weifsen seideglänzenden Nadeln, das *Sulfat*, $(C_{10}H_{13}NH_2)_2 . H_2SO_4 . 2^1/_2 H_2O$, ist diesem ähnlich, das *Platinsalz*, $(C_{10}H_{13}NH_2)_2 . 2 HCl . PtCl_4$, zeigt bleigelbe glänzende Nadeln. Vielleicht ist dieses Cymidin mit dem von Barlow (1) dargestellten identisch, Trägt man in die Auflösung des Sulfats in vielem Wasser nach dem Kühlen mit Eis Kaliumnitrit (etwas weniger als 1 Mol.) ein, säuert danach mit verdünnter Schwefelsäure in kleinen Antheilen an, erwärmt danach zum Kochen und destillirt mit Wasserdämpfen, so erhält man im Destillat *Thymol*. Dieses wird daraus durch Zusatz von Natronlauge, Umschütteln der Lösung mit Thierkohle und Versetzen des Filtrats mit Salzsäure zunächst als Oel rein abgeschieden, welches letztere mit etwas krystallisirtem Thymol leicht zur Krystallisation zu bringen ist (Schmelzpunkt 44°). Das daraus bereitete *Nitrosothymol* schmolz zwar, früheren (2) Angaben über diesen Körper entgegen, bei 160 bis 162°, doch hält Widmann dafür, dafs diese Verbindung mit der direct (2) dargestellten identisch sei und zwar deshalb, weil Er beobachtete, dafs dieselbe bei langsamem Erhitzen bei 155°, bei rascherem bei 162° schmolz. Sie scheint unterhalb ihres Schmelzpunktes allmählich zersetzt zu werden. Da Tiemann und Schotten (3) aus Thymol m-Kresol erhielten, so kann im Sinne der Benzolhypothese hiernach auf die Metastellung von OH und CH_3 im Thymol geschlossen werden und erhielte demzufolge, da die Bildung von p-Cymol aus *Thymol* (4) bekannt ist, dieses hiermit die Constitutionsformel : $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(OH)_{[3]}(C_3H_7)_{[4]}$.

F. Tiemann und R. Kraatz (5) veröffentlichten Untersuchungen über die Constitution des *Eugenols* (6). Sie stellten zu dem Ende verschiedene zu diesem in Beziehung stehende Säuren dar. *Propiohomoferulasäure*, $C_6H_3[(-CH=C(CH_3)-COOH)_{[1]}, OCH_{3[3]}, (OC_3H_5O)_{[4]}]$, entsteht auf die Weise, dafs man 1 Thl.

(1) JB. f. 1855, 546. — (2) JB. f. 1878, 587; f. 1879, 567. — (3) JB. f. 1878, 572. — (4) Fittica, JB. f. 1873, 361. — (5) Ber. 1882, 2059. — (6) JB. f. 1878, 767.

Vanillin (1), 1 Thl. geschmolzenes propions. Natrium und 3 Thle. Propionsäureanhydrid 5 Stunden hindurch am Rückflufskühler im Sieden erhält. Das durch Eingiefsen des Reactionsproductes in Wasser sich abscheidende braune Oel befreit man durch wiederholtes Erwärmen mit Wasser möglichst von der Propionsäure, löst es danach in Aether, behandelt die Lösung zur Entfernung von Vanillin sowie entstandenem Propiovanillin mit Natriumdisulfit und sodann mit Natriumcarbonat. Aus der Lösung mit letzterem fällt durch Schwefelsäure die Propiohomoferulasäure aus und zwar anfangs als gelbes Oel, das allmählich erstarrt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die neue Säure in weifsen, bei 128 bis 129° schmelzenden Nadeln, die in Wasser und Ligroïn nicht, in anderen Mitteln leicht löslich sind. Aus dieser Propiohomoferulasäure entsteht die *Homoferulasäure*, $C_6H_3[(-CH=C(CH_3)-COOH)_{[1]}, OCH_{3[3]}, OH_{[4]}]$, wenn man sie mit verdünnter Natronlauge zehn Minuten hindurch erhitzt. Aus der erfolgten rothbraunen Lösung wird die Homoferulasäure in Nadeln ausgeschieden, welche mittelst des Baryumsalzes, das mit Thierkohle zu behandeln ist, gereinigt werden kann. Nach dem Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser zeigt sie schwach gelb gefärbte rhombische Tafeln, die zwischen 167 und 168° schmelzen und bei 154° wieder erstarren. Ihre alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune, allmählich verschwindende Färbung; von concentrirter Schwefelsäure wird sie roth gefärbt. Das *Baryumsalz*, $(C_{11}H_{11}O_4)_2Ba$, krystallisirt in gelben Nadeln; mit den meisten Metallsalzen giebt die Säure Niederschläge. Unterwirft man dieselbe (1 Mol.) mit gebranntem Kalk (1 Mol.) in Antheilen von 3 bis 5 g der trockenen Destillation, so erhält man ein gelbbraunes, zwischen 250 und 270° übergehendes Oel, das nach der Reinigung (in ätherischer Lösung) mittelst einer verdünnten Lösung von Natriumdicarbonat und späterer Fractionirung in ein fast farbloses, stark lichtbrechendes Product vom Siedepunkt 258 bis 262° und der Formel $C_{10}H_{12}O_2$ überging. Dasselbe stellte sich als eine

(1) JB. f. 1874, 519.

mit dem *Eugenol isomere* Verbindung heraus; diefs erwies sich nicht nur durch den Siedepunkt (Eugenol siedet bei 247 bis 249°), sondern auch durch die Reaction mit Eisenchlorid. Während dieses mit dem Eugenol (in alkoholischer Lösung) sich dunkelblau und danach mit Ammoniak sich schmutzig roth färbt, giebt das *Isoeugenol* damit in gleicher Weise zunächst eine hellgrüne, durch Ammoniak sodann in schmutzig dunkelviolett übergehende Färbung. Das spec. Gewicht der neuen Verbindung ist gleich 1,080 bei 16°. Zur weiteren Unterscheidung des Eugenols vom Isoeugenol wurden die entsprechenden Benzoylverbindungen dargestellt. Von diesen ist das *Benzoyleugenol*, $C_6H_3[(-CH_2-CH=CH_2)_{[1]}, OCH_{3[3]}, (OC_7H_5O)_{[4]}]$, bereits von Cahours (1) beschrieben; nach Ihnen bildet es indefs weifse Nadeln oder grofse glasglänzende monokline Krystalle, die nicht, wie Dieser angab, bei 50 bis 55°, sondern bei 69 bis 70° schmelzen. In Wasser ist die Verbindung nicht, in siedendem Alkohol sowie Aether und Benzol leicht löslich. Durch Kalilauge wird sie kaum angegriffen, schmelzendes Kali spaltet daraus Benzoësäure ab. Erhitzt man 6 Thle. dieses Benzoyleugenols mit 10 Thln. gepulvertem Kaliumdichromat und 100 Thln. Eisessig am aufsteigenden Kühler 12 Stunden hindurch zum Sieden, so entsteht *Benzoylvanillinsäure*, $C_6H_3[COOH_{[1]}, OCH_{3[3]}, (OC_7H_5O)_{[4]}]$. Das vom unangegriffenen Benzoyleugenol abfiltrirte Rohproduct wird nach dem Verdünnen mit Aether ausgezogen und der Auszug mit Sodalösung geschüttelt. Die beim Ansäuern ausfallende Säure reinigt man durch das Baryumsalz und später durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. Man erhält sie danach in weifsen glänzenden, bei 178° schmelzenden, in Wasser schwer löslichen Blättchen, welche durch Kochen mit Alkalilauge in *Vanillinsäure* (2) und Benzoësäure zerfallen. — *Benzoylisoeugenol*, welches analog dem Benzoyleugenol aus Isoeugenol (1 Vol.) und Benzoylchlorid (2 Vol.) durch Erhitzen bereitet, sowie nach dem Auskochen mit Alkalilauge (von welcher es nicht zersetzt wird) durch Umkrystalli-

(1) JB. f. 1858, 273 (Benzeugenol). — (2) JB. f. 1875, 580.

siren aus siedendem Alkohol gereinigt wurde, zeigt hellgelb gefärbte, bei 159 bis 160° schmelzende Krystalle, die in Alkohol etwas leichter wie das Isomere löslich sind. Sie geben ihm die Formel $C_6H_3[(-CH=CH-CH_3)_{[1]}, OCH_{3[3]}, (OC_7H_5O)_{[4]}]$, sowie dem *Isoeugenol* selbst (seiner oben ausgeführten Bildungsweise nach) die Formel $C_6H_3[(-CH=CH-CH_3)_{[1]}, OCH_{3[3]}, OH_{[4]}]$, wodurch für das *Eugenol* die Constitution $C_6H_3[(-CH_2-CH=CH_2)_{[1]}, OCH_{3[3]}, OH_{[4]}]$ resultirt, eine Formel, welche von Erlenmeyer schon früher (1) für das Eugenol vorgeschlagen wurde.

F. Tiemann und W. Will (2) haben Sich mit Untersuchungen über die Constitution des *Aesculetins* (3) beschäftigt und zu dem Ende mehrere Derivate desselben dargestellt. *Monomethyläsculetin*, $C_9H_5O_3(OCH_3)$, entsteht durch Erhitzen am Rückflufskühler von 6 Thln. Aesculetin, 15 Thln. Jodmethyl und 4 Thln. festen Kalihydrats in wenig Methylalkohol bis zum Eintreten von Neutralität. Aus dem Rohproduct scheidet man den neuen Körper nach dem Abdestilliren des Methylalkohols mit Wasser und Salzsäure ab. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt das Methyläsculetin in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 184°, welche in Alkali und Ammoniak ohne Zersetzung löslich sind. In Ligroïn löst es sich nicht; die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt (Aesculetin färbt sich damit grün, später durch Ammoniak roth). Neben diesem Monoderivat bildet sich bei der obigen Reaction noch *Dimethyläsculetin*, $C_9H_4O_2(OCH_3)_2$, welches aus dem salzsäurehaltigen, vom ersteren ablaufenden Filtrat durch Ammoniak auszufällen ist. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol erscheint es in glänzenden weifsen, bei 144° schmelzenden Nadeln, die in heifsem Wasser ziemlich, in Ligroïn nicht, in anderen Mitteln leicht löslich sind. In heifser Alkalilauge löst sich der Körper ohne Zersetzung und zwar mit Fluorescenz sowie ebenfalls in verdünnter Salzsäure, wodurch

(1) In der JB. f. 1877, 580 angeführten Abhandlung. — (2) Ber. 1882, 2072. — (3) Vgl. namentlich JB. f. 1871, 801 f. und f. 1880, 1027 f.

eine *Trennung* von dem Monoderivat ermöglicht wird. Da das Verhalten des Dimethyläsculetins hiernach im Allgemeinen zusammenfällt mit demjenigen von Cumarin (1) sowie Methylumbelliferon respective Umbelliferon (2), so erscheint in Rücksicht auf die Zusammensetzung dieser Körper das Aesculetin als *Dioxycumarin* beziehungsweise *Oxyumbelliferon*. Sie haben in Folge dessen über das Methylumbelliferon weitere (2) Untersuchungen angestellt, welche folgende Ergebnisse lieferten. Verdampft man 10 Thle. Methylumbelliferon mit einer Lösung von 4,5 Thln. Natriumhydroxyd fast bis zur Trockene, nimmt den Rückstand mit Methylalkohol auf, fügt 16 Thle. Jodmethyl hinzu und digerirt ihn sodann 3 Stunden hindurch im Rohr bei 100°, so erhält man eine Lösung von *Dimethylumbellsäure-Methyläther*, $C_6H_3[(-CH=CH-COOCH_3)_{[1]}$, $OCH_{3[2]}$ $OCH_{3[4]}]$ (3). Dieser läfst sich aus dem neutral reagirenden Product nach Zusatz von Wasser und ein paar Tropfen Natronlauge durch Aether ausschütteln und sodann durch Destillation reinigen. Der reine Körper destillirt oberhalb 360° und zeigt im übrigen lange glänzende weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 37°, die in Wasser fast nicht, in anderen Mitteln löslich sind. Durch Verseifung mit alkoholischem Kali entsteht daraus *Dimethylumbellsäure*, $C_6H_3[(-CH=CH-COOH)_{[1]}$, $OCH_{3[2]}$, $OCH_{3[4]}]$, welche in üblicher Weise abzuscheiden und aus Wasser oder sehr verdünntem Alkohol zu reinigen ist. Sie zeigt weifse, bei 184° schmelzende Nadeln, die in heifsem Wasser und anderen Mitteln sich leicht lösen; in Ligroïn ist sie unlöslich, mit Metallsalzen giebt sie Niederschläge, durch Permanganat geht sie (als Natronsalz) in *Dimethyl-β-resorcylsäure* (4) über. — Analog liefs sich aus Dimethyläsculetin (5 Thln.) und einer Lösung von Natriumhydroxyd (1,94 Thln.), sowie später Jodmethyl (7 Thln.) in methylalkoholischer Lösung *Trimethyläsculetinsäure-Methyläther*, $C_6H_2[(-CH=CH-COOCH_3), (OCH_3)_3]$, gewinnen. Nach dem Ausschütteln mit Aether erhält man ein bald erstarrendes

(1) JB. f. 1867, 436 f.; siehe auch JB. f. 1872, 565. — (2) JB. f. 1871, 183. — (3) Umbellsäure, siehe JB. 1879, 529. — (4) JB. f. 1880, 656.

Oel, das danach durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in schwach gelben, atlasglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 109° übergeht. Auch dieses Derivat destillirt wie das aus Methylumbelliferon unzersetzt bei hoher Temperatur. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali liefert es *Trimethyläsculetinsäure*, $C_6H_2[-CH=CH-COOH, (OCH_3)_3]$, eine aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 168° krystallisirende Substanz, die in heifsem Wasser leicht löslich ist und mit Metallsalzen Fällungen giebt.

G. Mazzara (1) berichtete über Darstellung von *Propyl-m-kresol* $C_6H_3(C_3H_7, CH_3, OH)$ und seinen Derivaten. Man erhält dasselbe durch Erhitzen von 10 g m-Kresol, 7 g Propylalkohol und 25 g wasserfreiem Chlormagnesium auf 200 bis 210° im Rohr während 8 bis 10 Stunden. Nach der üblichen Abscheidung mittelst Wasser, dem etwas Salzsäure hinzugefügt wurde, destillirt man das resultirende Oel, schüttelt das bei 210 bis 250° Uebergehende mit verdünntem Kali, zersetzt das Gelöste nach dem Ausschütteln mit Aether durch Säure und rectificirt. Hierdurch erhält man den neuen Körper vom Siedepunkt 230 bis 235° unter 734 mm Druck; er ist schwach gelb gefärbt, läfst sich durch eine Kältemischung nicht zum Erstarren bringen und ist in Wasser wenig löslich. Sein zu gleicher Zeit bei der Reaction entstehender *Propyläther*, $C_6H_3(C_3H_7, CH_3, OC_3H_7)$, der den in Kali unlöslichen Antheil des zwischen 210 und 250° siedenden Rohproducts ausmacht, siedet im reinen Zustande bei 235 bis 240°, besitzt einen thymianähnlichen Geruch und ist eine farblose Flüssigkeit. Der *Methyläther*, $C_6H_3(C_3H_7, CH_3, OCH_3)$, wird in üblicher Weise in methylalkoholischer Lösung mittelst Kali und Jodmethyl bereitet. Er stellt eine etwas gelblich gefärbte, angenehm riechende, bei 226° unter 740 mm siedende Flüssigkeit vor. Das *Acetylderivat*, $C_6H_3(C_3H_7, CH_3, OC_2H_3O)$, bereitet man aus dem Phenol mittelst Acetylchlorid, anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, später auf dem Wasserbade. Diese Verbindung bildet gleichfalls eine gelb-

(1) Gazz. chim. ital. **12**, 167, 332.

liche Flüssigkeit vom Siedepunkte 239 bis 241° unter 743 mm. Das *Nitrosopropyl-m-kresol*, $C_6H_2(C_3H_7, CH_3, NO, OH)$, endlich entsteht unter Kühlung mit Eis aus einer kalischen Lösung von 7 g Phenol und 30 g Kaliumnitrit in 1½ Liter Wasser sowie späterer Zersetzung mit Essigsäure (30 g und 180 g Eiswasser). Die gelbliche Ausscheidung kann man durch Abpressen sowie Behandeln mit Benzol, welches ein Harz löst, reinigen. Aus jenem krystallisirt es dann in der Wärme in gelben kleinen, bei 140° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind. — Das schon von Liebmann (1) erhaltene *Isobutylphenol* entsteht nach Mazzara analog dem oben beschriebenen homologen Phenol aus Isobutylalkohol und Phenol mittelst wasserfreiem Chlormagnesium, so dafs es scheint, als ob diese Methode zu einer allgemeinen Darstellungsmethode *homologer Phenole* dienen könnte.

Nach einer weiteren Mittheilung erhielt Derselbe (2) in der obigen analogen Weise, indefs bei 180 bis 200°, aus Isopropylalkohol auch *Isopropyl-m-kresol*. Nach der Reinigung stellt dasselbe eine gelbliche Flüssigkeit vor vom Siedepunkte 237,7° unter 740 mm, die wie das Isomere durch eine Kältemischung von Schnee und Kochsalz nicht gefriert und einen phenolartigen Geruch besitzt. Das *Nitrosoderivat*, $C_6H_2(OH, CH_3, C_3H_7, NO)$, bildet sich aus dem alkalisch gemachten Isopropylkresol (15 g in 3 Litern Wasser) in bekannter Art mittelst Kaliumnitrit (60 g) unter Abkühlen sowie Hinzufügen von Essigsäure (60 g in 360 g Wasser). Aus Benzol krystallisirt dieser Körper in gelblichen, auch aus Chloroform zu erhaltenden Nadeln, die bei 165 bis 167° unter Zersetzung schmelzen. *Isopropyl-m-kresol-Methyläther*, $C_6H_3(OCH_3, CH_3, C_3H_7)$, erhält man aus der Kaliumverbindung auf dem Wasserbade mit Methylalkohol und etwas Jodmethyl; er bildet eine farblose, bei 215 bis 220° siedende Flüssigkeit, die mit Wasser zu fällen, mit verdünntem Kali zu waschen und nach dem Trocknen zu rectificiren ist. — *Diisopropyl-m-kresol*, $C_6H_2[(C_3H_7)_2, CH_3, OH]$, ist

(1) JB. f. 1881, 567 f. — (2) Gazz. chim. ital. 13, 505.

in der obigen für Isopropyl-m-kresol dargestellten Reactionsflüssigkeit zu finden und zwar in dem in verdünntem Kali unlöslichen Antheil neben Isopropyl-m-kresol-Isopropyläther. Durch Rectification stellt man daraus das bei 251° siedende Diisopropyl-m-kresol dar, welches eine gelbliche syrupartige Flüssigkeit bildet von schwachem Phenolgeruch, die in Wasser wenig löslich und nicht zum Erstarren zu bringen ist. Das mittelst Acetylchlorid daraus bereitete *Acetylderivat* $C_6H_2[(C_3H_7)_2, CH_3, OC_2H_3O]$ siedet bei 255 bis 260° und ist gleichfalls nicht zum Erstarren zu bringen. Der entsprechende *Methyläther*, $C_6H_2[(C_3H_7)_2, CH_3, OCH_3]$, analog dem obigen dargestellt, zeigt eine farblose, bei 242 bis 245° siedende Flüssigkeit. — Mit Propyl-m-kresol (oben S. 710) zu gleicher Zeit bildet sich *Dipropyl-m-kresol*, welches wie das Isomere mittelst verdünntem Alkali von ersterem zu trennen ist. Der neue Körper siedet ähnlich dem Diisopropyl-m-kresol um 250°; sein *Acetylderivat* siedet gleich dem Isomeren bei 255 bis 260°.

E. H. Rennie (1) beschrieb einige Derivate des *Benzylphenols* (2). Durch Schwefelsäure im geringen Ueberschuſs für ein Monosulfoderivat giebt es beim Erwärmen auf dem Wasserbade eine Masse, aus welcher nach dem Erkalten eine *Benzylphenolsulfosäure*, $C_7H_7-C_6H_3(OH)-SO_3H$ (?), krystallisirt. Diese wurde nicht weiter gereinigt; das *Ammoniumsalz*, $C_7H_7-C_6H_3(OH)-SO_3NH_4 . H_2O$, in üblicher Weise und zwar derart aus der rohen Säure bereitet, daſs man die ammoniakalische Lösung vom unangegriffenen Phenol durch Ausschütteln mit Aether befreit, zeigt feine Nadeln. Das analog dargestellte *Kaliumsalz* ist wasserfrei und bildet federartige Krystalle; das *Baryumsalz* (+ H_2O) erscheint in moosartigen Massen. Löst man dieses in heiſsem Wasser und fügt Barythydrat hinzu, so fällt ein *basisches* Salz der Formel $C_7H_7-C_6H_3=(-OBaO-, -SO_3BaSO_3-)=C_6H_3-C_7H_7$ aus, das in Wasser fast unlöslich ist. Durch Eintragen des Kaliumsalzes in verdünnte Salpetersäure

(1) Chem. Soc. J. 41, 33, 220. — (2) JB. f. 1872, 405; JB. f. 1881, 568; dieser JB.: Liebmann, S. 661.

(1 : 1 Vol.) erhält man einen gelben Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren sich als *mononitrobenzylphenolsulfos. Kalium*, C_7H_7–C_6H_2(OH, NO_2)–SO_3K, erwies; durch Hinzufügen von Brom zu ersterem entsteht ein in glänzenden weifsen Schuppen krystallisirendes *monobrombenzylphenolsulfos. Kalium*, C_7H_7–C_6H_2(OH)Br–SO_3K. — *Trinitrobenzylphenol*, C_7H_7–$C_6H(NO_2)_3OH$, entsteht, wenn das Kalium- oder Ammoniumsalz der Benzylphenolsulfosäure in feinem Pulver und unter Umrühren zu gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure gegeben wird. Aus kochendem Alkohol krystallisirt der Körper in hellgelben, seideglänzenden Nadeln, die bei 148° schmelzen. Löst man Benzylphenol in Eisessig und fügt die theoretische Menge gewöhnlicher concentrirter, aber von salpetriger Säure durch einen Luftstrom befreiter Salpetersäure aus einer Bürette hinzu, und zwar unter Abkühlen, so entsteht *Mononitrobenzylphenol*, C_7H_7–$C_6H_3(NO_2)OH$, goldgelbe, abgeplattete Prismen vom Schmelzpunkt 74 bis 75°, die mit Wasserdampf zu verflüchtigen sind. Durch Kaliumcarbonat gehen dieselben in ziegelrothe lange Nadeln des *Kaliumsalzes* (+ $^1/_2 H_2O$), durch Zinn und Salzsäure in *Monoamidobenzylphenol*, C_7H_7–$C_6H_3(NH_2)OH$, über; letzteres zeigt glänzende Schuppen. *Dinitrobenzylphenol*, C_7H_7–$C_6H_2(NO_2)_2OH$, bildet sich durch Einwirkung von concentrirter salpetrigsäurefreier Salpetersäure in Eisessig zu gleichen Volumen der letzteren nach kurzem Erwärmen. Aus Alkohol fällt der neue Körper in Krystallen vom Schmelzpunkt 87 bis 88° aus; das *Kaliumsalz* bildet orangefarbene Nadeln. Die gleiche Verbindung entsteht in gleicher Weise auch aus nitrobenzylphenolsulfos. Kalium; durch Chromsäure wird sie zu Benzoësäure oxydirt, durch concentrirte Salpetersäure bildet sie das oben abgehandelte Trinitroderivat. Letzteres giebt bei der *Oxydation* mit Chromsäure p-Nitrobenzoësäure. — *Monobromnitrobenzylphenol*, C_7H_7–$C_6H_2(NO_2)BrOH$, kann man durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure (1 : 1) auf brombenzylphenolsulfos. Kalium derart gewinnen, dafs man dieses in feinem Pulver in die Säure einträgt. Aus Alkohol erscheint es in glänzenden gelben Schuppen vom Schmelzpunkt 64 bis 65°; das

entsprechende *Kaliumsalz* zeigt rothe Schuppen. Auch aus nitrobenzylphenolsulfos. Kalium in Eisessig mit Brom läfst es sich erhalten, sowie aus Nitrobenzylphenol in der gleichen Weise und wahrscheinlich auch aus Benzylphenol, Brom und später Salpetersäure in essigs. Lösung. Läfst man auf dieses Bromnitrobenzylphenol (in Eisessig) etwas mehr als ein gleiches Volum Salpetersäure wirken, indem man einige Minuten damit erwärmt, so wird die Benzylgruppe eigenthümlicher Weise eliminirt und man erhält *o-Monobrom-α-dinitrophenol*, $C_6H_2(OH)_{[1]}(NO_2)_{[2]}(NO_2)_{[4]}Br_{[6]}$ (1). Hiernach definirt Rennie das Bromnitrobenzylphenol als einen Körper folgender *Constitution* : $C_6H_2(OH)_{[1]}(NO_2)_{[2]}C_7H_{7[4]}Br_{[6]}$, während Er den oben beschriebenen Sulfosäuren die nachfolgenden Formeln giebt : $C_6H_3(OH)_{[1]}(C_7H_7)_{[4]}SO_3K_{[6]}$ *(benzylphenolsulfos. Kalium)*, $C_6H_2(OH)_{[1]}(NO_2)_{[2]}(C_7H_7)_{[4]}SO_3K_{[6]}$ *(mononitrobenzylphenolsulfos. Kalium)*, $C_6H_2(OH)_{[1]}Br_{[2]}(C_7H_7)_{[4]}SO_3K_{[6]}$ *(monobrombenzylphenylsulfos. Kalium)*. Zur weiteren Aufklärung der Constitution des *Benzylphenols* selbst als eines (wie hiernach angenommen) Paraderivats stellte Er den *Methyläther* desselben (2) dar und unterwarf ihn der Oxydation mit alkalischem Permanganat. Dadurch entstand ein Keton : *Methoxybenzophenon*, $C_6H_5{-}CO{-}C_6H_4{-}OCH_3$, lange durchscheinende vierseitige Prismen vom Schmelzpunkt 61 bis 62°. Dieses erwies sich identisch mit einem mittelst Kalihydrat und Jodmethyl (in alkoholischer Lösung im Rohr bei 130°) dargestellten *Methyläther* des *p-Oxybenzophenons* (3), wodurch die obige Voraussetzung gerechtfertigt wurde.

H. Schwarz (4) erhielt aus einer bei der technischen Verarbeitung des Phenols in höherer Temperatur destillirenden butterartigen Masse (Siedepunkt 180 bis 350°) neben m-Kresol einen festen Körper (Siedepunkt 320 bis 350°), der aus drei Isomeren der Zusammensetzung $C_{14}H_{13}O$ oder $C_{28}H_{26}O_2$ bestand. Diese nennt Er *α-*, *β-* und *γ-Pyrocressol* (besser *Pyrokresol*), weil sie offenbar durch Condensation der entsprechenden Kresole

(1) JB. f. 1874, 461. — (2) JB. f. 1872, 405 (Benzylanisol). — (3) Benzoylphenol, JB. f. 1876, 458; f. 1877, 583. — (4) Ber. 1882, 2201.

entstanden sind. Zur Scheidung der drei Pyrokresole läfst sich die Fractionirung nicht anwenden; man kann indefs durch mehrfach wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol damit zum Ziele kommen. α-Pyrokresol schmilzt bei 195°; es stellt grofse weifse atlasglänzende dünne Blättchen vor, die überaus leicht sublimiren und zwar in flachen Nadeln. γ-Pyrokresol wird zunächst aus der Mutterlauge der vorigen Verbindung oder auch aus einer dicken Masse erhalten, welche durch Pressen zwischen heifsen Platten aus dem technischen Product von diesem abfliefst (der Rückstand eignet sich danach besonders zur Darstellung des α-Derivats). Diese mufs man zu dem Ende mit Eisessig zusammenschmelzen, mit Zinkstaub behandeln, von diesem abgiefsen, erstarren lassen, abpressen, destilliren und endlich aus Ligroïn wiederholt umkrystallisiren. Das so erhaltene γ-Pyrokresol schmilzt bei 104 bis 105°, zeigt Nadeln und ist nicht sublimationsfähig. β-Pyrokresol läfst sich aus den Mutterlaugen der γ- und der α-Verbindung gewinnen; es schmilzt bei 124°. Durch Oxydation in Eisessiglösung mittelst Zusatzes von Chromsäure lassen sich aus den Pyrokresolen die entsprechenden Pyrokresoloxyde darstellen. *α-Pyrokresoloxyd*, $C_{28}H_{22}O_4$, scheidet sich aus der Oxydationsmasse in langen Nadeln aus, die nach dem Abwaschen mit Wasser aus Alkohol umzukrystallisiren sind. Sie schmelzen bei 168°; *γ-Pyrokresoloxyd* erscheint aus Ligroïn in rhombischen, am Lichte sich roth färbenden, bei 95° schmelzenden Tafeln; *β-Pyrokresoloxyd* bildet weniger gut ausgebildete Krystalle als die Isomeren; es schmilzt bei 95°. Kocht man die Pyrokresoloxyde mit einem Gemisch von 1 Vol. concentrirter Salpetersäure und 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure, so erhält man entsprechende Heptanitroderivate, welche mit Wasser gefällt und aus Eisessig (oder Nitrobenzol oder Salpetersäure und Eisessig) umkrystallisirt werden können. α- und *β-Heptanitropyrokresoloxyd* setzen sich in feinen hellgelben Blättchen, *γ-Heptanitropyrokresoloxyd* setzt sich in gelben Wärzchen ab. — Auch entsprechende Bromderivate wurden mittelst Brom in Eisessig bereitet, die sich bei der Reaction fast sogleich abscheiden. Es sind Perbromide,

$C_{28}H_{24}Br_8O_2$, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in Tribromide übergehen. *α-*, *β-* und *γ-Pyrokresolperbromid* zeigen sämmtlich mikroskopische braungelbe Nadeln; *α-* und *γ-Tribrompyrokresol*, $C_{28}H_{23}Br_3O_2$, rhombische weifse Blättchen. — *α-Pyrokresoloxyd* bildet mit Brom in Eisessig ein rothgelbes *Additionsproduct*, das durch Kochen mit Kali in *Pyrokresoldioxyd* $C_{28}H_{22}O_6$ (weifse, in Alkohol ziemlich lösliche Nadeln) übergeht.

W. Schmid (1) erhielt *Resocyanin* (2), als Er Acetessigäther (1 Thl.) auf *Resorcin* (1 Thl.) bei Gegenwart von Chlorzink (2 Thln.) einwirken liefs und zwar bei Anwendung von 20 g Resorcin 15 bis 20 Minuten auf 150°. Die Schmelze giefst man in heifses Wasser, erhitzt zum Sieden und filtrirt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird der sich abscheidende Körper gereinigt. Diese Methode empfiehlt sich der gröfseren Ausbeute wegen vor der von Wittenberg (2) angegebenen für die *Darstellung* des Resocyanins.

M. Wittenberg (3) machte eine neue (4) Mittheilung über das *Resocyanin*. Mit Kalihydrat wird es beim Schmelzen unter Entstehung von Kohlensäure in Resorcin zerlegt. — Derselbe hat sodann analog der von Schmid (oben) angegebenen Reaction *Acetessigäther* auf *Pyrogallol* wirken lassen, wodurch Er einen Körper der Formel $C_{15}H_{12}O_6$, den Er *Allylendigallein* nannte, erhielt. Für die Einwirkung nimmt man 2 Thle. Acetessigäther auf 3 Thle. Pyrogallol, erwärmt auf dem Wasserbade und fügt danach wenig concentrirte Schwefelsäure hinzu, wonach sehr bald die Verbindung sich bildet. Zur Reinigung vom überschüssigen Pyrogallol wird dieselbe mit kaltem Wasser übergossen, von diesem durch Abfiltriren befreit und wird der Rückstand nach dem Abpressen zunächst aus etwa 50 procentigem Alkohol, später aus Wasser umkrystallisirt. Sie scheidet sich aus letzterem in farblosen rhombischen Säulen oder Blättchen der Formel $C_{15}H_{12}O_6 . 1^1/_2 H_2O$ aus. Die bei 110° getrocknete,

(1) J. pr. Chem. [2] **25**, 81. — (2) JB. f. 1881, 550. — (3) J. pr. Chem. [2] **26**, 66. — (4) JB. f. 1881, 550.

wasserfreie Substanz schmilzt bei 235° und ist in kaltem Wasser unlöslich. In heifsem Alkohol löst sie sich leicht, schwer in Benzol sowie Aether; Eisenchlorid färbt sie grün, die alkalische Lösung sieht gelbroth aus. Mittelst Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler entsteht daraus das *Diacetylderivat* $C_{15}H_{10}(C_2H_3O)_2O_6$, das aus essigs. Lösung durch Alkohol in grofsen farblosen, durchsichtigen Krystallen sich abscheidet, die aus letzterem umkrystallisirt werden können. Das so erhaltene *Diacetylallylendigalleïn* schmilzt bei 176° und ist in Wasser nicht löslich. — Analog läfst sich aus *Orcin* (3 Thln.) und Acetessigäther (2 Thln.) im offenen Kolben auf dem Wasserbade und Hinzufügung von wenig Schwefelsäure eine dem Allylendigalleïn ähnliche Substanz gewinnen, für welche aber bis jetzt zwischen den Formeln $C_{17}H_{16}O_5$ und $C_{31}H_{30}O_9$ nicht entschieden werden konnte. Man kann sie gleichfalls aus 50procentigem Alkohol umkrystallisiren, wodurch sie in nadelförmigen Formen sich abscheidet. Diese Verbindung schmilzt bei 249°, färbt sich mit Eisenchlorid nicht, ist in Wasser nicht, in kochendem Alkohol leicht und in Alkalien wie Ammoniak mit gelber Farbe löslich. Ein Acetyl- sowie Bromderivat wurden von diesem Körper bereitet, doch liefs sich auch hierdurch eine bestimmte Formel demselben nicht geben. — Löst man 2 Thle. Pyrogallol in 1 Thl. *Aceton* und fügt einige Tropfen Phosphoroxychlorid hinzu, so vollzieht sich nach wenigen Minuten eine Reaction unter Entstehung eines Körpers $C_9H_{10}O_3$: *Gallacetonin*. Letzteres wird zur Reinigung mit kaltem Wasser, worin es unlöslich ist, behandelt und aus 10- bis 15procentigem Alkohol umkrystallisirt. Es zeigt wetzsteinartige Formen, bräunt sich bei 250°, ohne zu schmelzen, löst sich in Alkalien mit braungelber Farbe und giebt mit Eisenchlorid eine dunkel purpurrothe Färbung. Durch Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler entsteht daraus das *Monoacetylderivat* $C_9H_9(C_2H_3O)O_3$, das in Blättchen erscheint. — Obigen Verbindungen giebt Wittenberg folgende Structurformeln: $C_6H_4(OH)-OCH_2-C(=O_2=C_6H_4)-CH_2O-C_6H_4OH$ *(Resocyanin)*, $C_6H_3(-OH,-OCH_2-,-O-)=C=(-O-,-OCH_2-,OH-)C_6H_3$ *(Allylendigalleïn)* und $C_6H_3(-OH,-O-,-O-)=C=(CH_3)_2$ *(Gallacetonin)*.

K. Zulkowsky (1) machte weitere (2) Mittheilungen über das *Corallin*. Die Bildung des schon erwähnten (3) *Tetrabromaurins* geht nicht in einfacher Weise vor sich, sondern es scheint, obschon der exacte Nachweis dafür nicht gelang, zunächst ein *Additionsproduct* $C_{19}H_{10}Br_4O_3 . 2 HBr$ zu entstehen. Dieses nicht völlig rein erhaltene Product liefert durch Auskochen mit Wasser oder Weingeist die Verbindung $C_{19}H_{10}Br_4O_3 . HBr . H_2O$. Bei der Bromirung des Aurins in Eisessig nach der von Dale und Schorlemmer (3) angegebenen Weise entstehen übrigens neben den broncefarbenen Krystallen des Tetrabromaurins noch farblose oder schwach röthlich gefärbte der Zusammensetzung $C_{21}H_{14}Br_6O_6$, welche bei Anwendung von nicht concentrirten Lösungen in den Mutterlaugen der Krystallfractionen verbleiben. Dieser Körper ist im reinen Zustande farblos und in Wasser nicht, in Alkohol dagegen mit blafsgrüner Farbe löslich. — Löst man *Methylaurin* (4) (1 Thl.) in genügender Menge heifsen Eisessigs, so dafs die Masse beim Erkalten klar bleibt, und fügt Brom (2 Thle.) in Eisessig unter andauernder Kühlung hinzu, so resultirt eine Lösung von *Tetrabrommethylaurinbromhydrat*, $C_{20}H_{12}Br_4O_3 . HBr . H_2O$. Dieses krystallisirt freiwillig aus einer bedeckten Schale in messingglänzenden grofsen Krystallen aus, die in Alkohol sehr schwer löslich sind, durch heifses Wasser unter Verlust von Bromwasserstoff zersetzt werden und danach in Alkohol leicht mit violetter, in Alkali mit fuchsinrother Farbe sich lösen. Die durch Wasser zersetzte Substanz ist *Tetrabrommethylaurin*, $C_{20}H_{12}Br_4O_3$, welche nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum ziemlich rein ist. — Beim Schmelzen von *Methylaurin* mittelst Kali in folgender vorsichtiger Weise wurde *p-Oxybenzoësäure* (5) gewonnen. Man löst das Kali (50 g) in wenig Wasser, bringt hierin das Methylaurin (10 g) unter Erwärmen zur Lösung, erhitzt, bis nach der bröcklichen Consistenz die Masse wieder flüssig sowie (durch violett-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **86**, 147 bis 167. — (2) JB. f. 1880, 666; f. 1881, 570. — (3) JB. f. 1880, 668 (Dale und Schorlemmer). — (4) JB. f. 1880, 667. — (5) Vgl. Corallin, JB. f. 1877, 600.

roth) gelb geworden und die Lösung derselben in Wasser rosa oder orange (nicht carminroth) erscheint, unterbricht jetzt die Operation, erhitzt unter Wasserzusatz von Neuem bis zur dickflüssigen Consistenz und wiederholt diese Operation ein drittes Mal. Neben einem Harz erhält man sodann aus der Reactionsmasse in üblicher Weise die p-Oxybenzoësäure. Erhitzt man Methylaurin nur mit Wasser im Rohr auf 240 bis 250°, so erhält man *Dioxybenzophenon* (1) vom Schmelzpunkt 208°. — Aus *Corallinphtaleïn* (2) erhielt Er durch Schmelzen mit Kali neben einem Harz, wie bei Methylaurin, p-Oxybenzoësäure. — Endlich ist zu erwähnen, daſs das *Aurin* in alkoholischer Lösung auch mit Schwefelsäure zu einer Verbindung zusammentritt, welche die schon von Dale und Schorlemmer (3) ermittelte Zusammensetzung $(C_{19}H_{14}O_3)_2 . H_2SO_4$ zeigt.

C. Marchetti (4) erhielt die *Pikrinsäureverbindungen* von *α- und β-Naphtol* auf die Weise, daſs Er zu einer Auflösung der einzelnen Naphtole in 85procentigem Alkohol eine solche, und zwar kochende, in der Kälte gesättigte von Pikrinsäure brachte. Die Körper besitzen die Formel $C_6H_2(NO_2)_3OH . C_{10}H_7OH$. Die α-Verbindung bildet dünne, gelb- bis roth-orangefarbene Nadeln vom Schmelzpunkt 189 bis 190°, die in Alkohol und Aether leicht, in Wasser wenig löslich sind. β-Naphtolpikrat zeigt feine seideglänzende, ebenfalls orangegelbe, aber bei 155° schmelzende Nadeln, die sich gegen Lösungsmittel wie jene verhalten.

R. Worms (5) hat aus den von Hübner und Ebell (6) dargestellten isomeren *Mononitrobenzo-α-naphtylamiden* zwei *Mononitronaphtole* (7) bereitet und näher untersucht. Zur Reinigung des dazu dienenden *Benzoyl-α-naphtylamids (Benz-α-Naphtalid)* filtrirt man zweckmäſsig die alkoholische Lösung desselben in die achtfache Menge von heiſsem Wasser. Später krystallisirt man die ausfallenden Nadeln noch aus Alkohol um. Die Nitrirung geschah etwas abweichend von dem Verfahren

(1) JB. f. 1878, 595 und 630 f. — (2) JB. f. 1878, 598 f. — (3) JB. f. 1880, 669. — (4) Gazz. chim. ital. 12, 502. — (5) Ber. 1882, 1818. — (6) JB. f. 1874, 761. — (7) Siehe auch JB. f. 1881, 436 (p-Mononitronaphtol).

nach Hübner und Ebert mittelst eines Gemisches aus 3 g rauchender Salpetersäure und dem achtfachen Vol. Eisessig für 10 g Benzoyl-α-naphtylamid, gelöst in möglichst wenig Eisessig. Hierdurch scheidet sich das bei 224° schmelzende Derivat, jetzt *p-Mononitrobenz-α-Naphtalid* (besser *p-Mononitrobenzo-α-naphtylamid*) (1) aus, während das *o-Mononitrobenz-α-Naphtalid* (besser *o-Mononitrobenzo-α-naphtylamid*) (2) vom Schmelzpunkt 176° in Lösung bleibt. Durch Eingiefsen in Wasser fällt man es daraus und kann man danach die Verbindung durch Auflösen in Alkohol und Einfiltriren in heifses Wasser umkrystallisiren. Dieselbe liefert beim Kochen mit Kali *β-o-Mononitro-α-naphtol* (3) vom Schmelzpunkt 128°; dieses ist mit Wasserdämpfen flüchtig und unterscheidet sich daher schon dadurch von dem isomeren, aus dem p-Nitrobenzo-α-naphtylamid in gleicher Weise darzustellenden *p-Mononitro-α-naphtol*, welches bereits (4) beschrieben ist (Schmelzpunkt 164°). — Um die sogenannte Ortho-Stellung im β-o-Mononitro-α-naphtol zu erweisen, versuchte Er, aus dem entsprechenden gelben β-Nitroso-α-naphtol (5) eine Anhydrobase (6) zu erhalten, welches Er in folgender Weise verwirklichte. Die Darstellung des Nitrosoderivats geschah im Allgemeinen nach Fuchs (5) mit dem Unterschiede, dafs die Masse durch hineingeworfene Eisstücke gekühlt wurde, wodurch man die Bildung einer schwarzen harzigen Masse vermeidet. Aus diesem Nitrosonaphtol bereitete Er durch das Natriumsalz (3 g) mittelst Eintragen in Benzoylchlorid (3 g) *β-Nitroso-α-naphtol-Benzoyläther*, welche Verbindung unter lebhafter Erwärmung entsteht und die zum Unterschiede von den Angaben nach Fuchs (7) ohne Zersetzung bei 162° schmilzt, im Uebrigen aber Dessen Beschreibung entspricht. Reducirt man diesen Benzoyläther (anfangs unter gelindem Erwärmen, später unter Abkühlen) mit Zinn und Salzsäure, so erhält man *Benzenyl-β-*

(1) JB. f. 1881, 436 u. f. 1874, 762 (α-Nitrobenzonaphtylamid). — (2) β-Nitrobenzonaphtylamid, JB. f. 1874, 762. — (3) β-Nitronaphtol, JB. f. 1874, 760; JB. f. 1875, 447. — (4) p-Mononitronaphtol, JB. f. 1881, 436. — (5) JB. f. 1875, 446. — (6) Siehe JB. f. 1881, 431 ff. — (7) JB. f. 1875, 448.

amido-α-naphtol, $C_{10}H_6$=[O–C(C_6H_5)=N–], die gewünschte Anhydroverbindung. Dieselbe scheidet sich zunächst als *Zinndoppelsalz* ab, das aus Petroleumäther in langen farblosen, an der Luft röthlich werdenden Nadeln erscheint. Dasselbe liefert in üblicher Weise die freie *Base* in Form ebenfalls farbloser, aber kleiner Nadeln, die in Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser und Petroleumäther schwer löslich ist. Durch Sublimation, wodurch man sie am besten reinigt, erhält man sie in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 122°. — Auch das *α-Nitroso-β-naphtol* (1) wurde in der oben angegebenen Weise in *α-Nitroso-β-naphtol-Benzoyläther* (kleine gelbe, in Alkohol und Eisessig leicht lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 114°) und dieser in eine Anhydrobase : *Benzenyl-α-amido-β-naphtol*, $C_{10}H_6$=[–O–C(C_6H_5)=N–] mittelst Zinn und Salzsäure verwandelt. Man reagirt bis zur Lösung der Benzoylverbindung, wodurch man zunächst das *Zinndoppelsalz* in langen farblosen Prismen erhält. Für die Fällung mit Schwefelwasserstoff kann man dieses in Alkohol lösen und erhält sodann die freie *Base* in farblosen Blättchen, die nach der Reinigung durch Sublimation in lange Nadeln vom Schmelzpunkt 120° übergehen. — Da nach den Arbeiten von Hübner (2) Anhydroverbindungen nur aus Orthoderivaten des Benzols entstehen, so sind nach Obigem mit Berücksichtigung der Entstehung der abgehandelten Nitro- beziehungsweise Nitrosonaphtole aus α- resp. β-Naphtol für letztere folgende Constitutionsformeln zu schreiben : $C_{10}H_6(OH)_{[1\alpha]}(NO_2)_{[2\beta]}$ (*β-o-Mononitro-α-naphtol*) und $C_{10}H_6(NO_2)_{[1\alpha]}(OH)_{[2\beta]}$; diese für das aus *α-Nitroso-β-naphtol* darzustellende α-o-Mononitro-β-naphtol.

A. P. Dianin (3) berichtete über *Diphenole*. Sowohl α- als *β-Dinaphtol* (4) bilden durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid die entsprechenden *Oxydinaphtylene* (–$C_{10}H_6$–$C_{10}H_6$–)O. Die Ausbeute an *α-Oxydinaphtylen* ist weniger gut als die an

(1) β-Nitrosonaphtol, JB. f. 1875, 449. — (2) JB. f. 1881, 431 ff. — (3) Ber. 1882, 1194 (Ausz.); Bull. soc. chim. [2] 38, 265 (Corresp.); Chem. Centr. 1882, 762 (Ausz.). — (4) JB. f. 1874, 490.

β-Oxydinaphtylen (1), welches letztere dem ersteren analog auf folgende Weise bereitet wurde. Man reibt 3 Thle. des bei 150° getrockneten β-Dinaphtols möglichst rasch mit 1 Thl. Phosphorpentoxyd zusammen und erhitzt in einer Retorte, deren Hals senkrecht nach unten gerichtet ist. Man erhält in der Vorlage eine gelbe Krystallmasse, die nach dem Verreiben mit Aether behandelt wird. Nach Verdunsten des letzteren vom Filtrat (das von einem rothen Rückstand abgegossen wurde) hinterbleibt ein Körper, der zur Reinigung mehrfach anfangs aus Alkohol, später aus Essigsäure umzukrystallisiren ist. Man erhält sodann farblose, schwach fluorescirende Nadeln des Oxydinaphtylens vom Schmelzpunkt 154°. Dasselbe wird weder durch Kochen mit Säuren noch Schmelzen mit Alkalien zerlegt. Die *Pikrinsäureverbindung* erscheint in rothen, durch Wasser zersetzbaren Nadeln. Die Ausbeute beträgt 70 bis 75 Proc. — Das isomere *α-Oxydinaphtylen* krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Tafeln. — Oxydirt man *Thymol*, indeſs mit neutralisirtem Eisenchlorid oder besser Eisenammonalaun, so entsteht *α-Dithymol*, $OHC_{10}H_{12}-C_{10}H_{12}OH$. Zur Reaction muſs man auf 1 Thl. Thymol 16 Thle. Wasser nehmen, auf dem Wasserbade erwärmen und abwechselnd bestimmte, titrirte Mengen von Eisenalaun und Natriumcarbonat (zur Vermeidung von Säureüberschuſs) hinzubringen. Später wird abgekühlt, der gröſste Theil des unveränderten Thymols durch eingeworfene Krystalle von diesem zur Abscheidung gebracht, abfiltrirt, das Filtrat mit Wasserdampf destillirt (zur Entfernung des Restes Thymol), der Rückstand wiederholt mit Kali ausgezogen, die Lösung mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag in Alkohol gelöst, mit Wasser niedergeschlagen, abgepreſst und wiederholt der letzteren Behandlung mit Alkohol u. s. w. unterworfen, bis man reine tafelförmige Krystalle des *α-Dithymols* erhält. Dieselben ($+ H_2O$) schmelzen bei 165,5° unter theilweiser Sublimation und geben mit Benzoylchlorid *Dibenzoyldithymol*, $C_{20}H_{24}(C_7H_5O)_2O_2$, farblose mikroskopische, bei 215° schmelzende Blättchen. — Analog wie Thymol

(1) Oxynaphtilen, JB. f. 1875, 445.

verhält sich *Cymophenol* (1), welches mittelst Eisenoxydsalzen in obiger Weise *β-Dithymol* in langen feinen farblosen, bei 154° schmelzenden Nadeln bildet. Die Ausbeute beträgt 30 bis 40 Proc. für beide Dithymole; nur dann, wenn man die Oxydation aufserordentlich verlangsamt, läfst sich eine fast theoretische Ausbeute erhalten.

H. Walder (2) untersuchte das von Dianin (3) erhaltene *β-Dinaphtol* genauer. Zur Darstellung desselben verfuhr Er ähnlich wie Dianin, nur mit dem Unterschiede, dafs Er eine dünne ätherische Lösung von β-Naphtol (100 g) verwendete. Zu dieser setzte Er wasserfreies Eisenchlorid (160 g), wodurch ohne äufsere Wärmezufuhr unter tiefer Grünfärbung der Aether alsbald ins Kochen geräth. Nach Beendigung der Reaction wird bis zum schwachen Sieden des Aethers 30 bis 40 Stunden hindurch erwärmt. Den Endpunkt der Einwirkung erkennt man daran, dafs beim Versetzen der Lösung mit salzsäurehaltigem Wasser und Erwärmen sich fast kein Naphtol mehr auflöst (das sich beim Erkalten in glänzenden Blättchen ausscheidet), sondern das entstandene Dinaphtol sich sämmtlich als später erstarrendes Oel absondert. Im letzteren Falle wird von der Masse der Aether abdestillirt, der Rückstand mit Wasser übergossen, daraus durch Kreide das Eisen gefällt und endlich auf dem Wasserbade mit Natronlauge behandelt. Diese löst das Dinaphtol, welches später mit Schwefelsäure ausgefällt werden kann. Zur Reinigung wird es gewaschen und sodann anfangs entweder mit Wasser oder Ligroïn ausgekocht, welche Mittel das Naphtol auflösen, und sodann aus Benzol umkrystallisirt; letztere Operation wird später noch einige Male wiederholt. Es setzt sich in weifsen glänzenden Blättchen ab vom bekannten Schmelzpunkt (218°, corrigirt). Ausbeute 60 Proc. Aus Alkohol krystallisirt der Körper den Angaben von Dianin gemäfs in langen flachen glasglänzenden Nadeln. Mit *Pikrinsäure* verbindet sich das β-Dinaphtol (in Benzollösung) zu der Substanz $C_{20}H_{14}O_2 . 2C_6H_2$

(1) JB. f. 1872, 371 (Cymolphenol). — (2) Ber. 1882, 2166. — (3) JB. f. 1873, 441; f. 1874, 490 f.

$(NO_2)_3OH$, gelblich-weiſse bis weiſse, spieſsförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 174°, die in Benzol und Alkohol löslich sind. Durch Destillation mit Zinkstaub erhält man aus β-Dinaphtol *α-Dinaphtyl* (1), dessen *Pikrinsäureverbindung* $C_{20}H_{14} . 2 C_6H_2(NO_2)_3OH$ analog der obigen bereitet wurde. Aus Benzol krystallisirt diese in rothbraunen, bei 145° schmelzenden Nadeln. — Das zu gleicher Zeit von Dianin (S. 722) als β-Oxydinaphtylen beschriebene Product, welches Walder *β-Dinaphtylenoxyd* nennt, hat Dieser durch Erhitzen von β-Dinaphtol (1 Thl.) mit Chlorzink (4 Thln.) während 6 bis 8 Stunden auf etwa 270° erhalten. Nach Ihm schmilzt der neue Körper bei 157°; eine Dampfdichtebestimmung ergab die richtige Zahl (gefunden 9,17; berechnet 9,26); für die *Pikrinsäureverbindung* (rothe Nadeln) ermittelte Er die Formel $C_{20}H_{12}O . 2 C_6H_2(NO_2)_3OH$ und den Schmelzpunkt 135°. Sie läſst sich aus Benzol umkrystallisiren. Dieses β-Dinaphtylenoxyd *(β-Oxydinaphtylen)* scheint eigenthümlicher Weise mit dem von Knecht und Unzeitig (2) erhaltenen identisch, mit dem von Merz und Weith (3) dargestellten Körper aber isomer zu sein. — Läſst von Chlorzinkammoniak (4 Thle.) auf β-Dinaphtol (1 Thl.) wirken, so erhält man ein *Dinaphtylenamin* $(-C_{10}H_6-C_{10}H_6-)=NH$. Man mischt zur Ausführung der Operation die Ingredienzien innig und erhitzt im Rohr etwa 60 Stunden hindurch auf 320 bis 330°; danach entfernt man das Zink aus der Rohmasse durch Digestion mit Salzsäure, behandelt das Ungelöste mit verdünnter Natronlauge zur Aufnahme des unzersetzten Dinaphtols, digerirt den braunschwarzen Rückstand mit ligroïnhaltigem Aether, kocht das gelbrothe Filtrat mit Thierkohle und destillirt nach dem abermaligen Filtriren den Aether ab. Das rohe Amin hinterbleibt dadurch als weiſse körnige, mit gelbem Oel durchsetzte Masse. Zur Reinigung wird diese in heiſsem Benzol gelöst, mit Ligroïn bis zum Eintritt einer Trübung versetzt und hingestellt. All-

(1) JB. f. 1867, 712; zum Unterschied von *β-(Iso)-Dinaphtyl*, JB. f. 1870, 568; f. 1876, 416 und dem dritten : *γ-Dinaphtyl*, JB. f. 1877, 392. — (2) JB. f. 1880, 690 f. — (3) JB. f. 1881, 521.

mählich scheidet sodann die Flüssigkeit braune keilförmige, zu Büscheln vereinigte Krystalle der Verbindung aus, die indeſs zur völligen Reindarstellung noch wiederholt in Aether gelöst und aus der Lösung durch Alkohol zur Abscheidung gebracht werden müssen. Das reine *Dinaphtylenamin* zeigt lange weiſse glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 157° (corrigirt 159°), die in hoher Temperatur sich zersetzen und in den üblichen Mitteln leicht löslich sind. Aus Aceton-Ligroïn krystallisirt es in glasglänzenden rhombischen Blättchen. Salze lieſsen sich daraus nicht darstellen; concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe. Die *Pikrinsäureverbindung* $C_{20}H_{13}N . C_6H_2(NO_2)_3OH$ lieſs sich mittelst Benzollösung des Amins gewinnen. Erhitzt man dasselbe mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat einige Zeit hindurch auf 130° in einem Kolben, so erhält man *Acetyldinaphtylenamin*, $(-C_{10}H_6-C_{10}H_6-)=NC_2H_3O$, das sich beim Erkalten des Products abscheidet. Man kann es durch wiederholtes Lösen in warmem Aether und Hinzufügen von Alkohol zur Lösung in weiſsen atlasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 144° erhalten. — Analog und in denselben Verhältnissen wie für Dinaphtylenamin läſst sich aus β-Dinaphtol und Chlorzinkanilin *Dinaphtylenphenylamin* $(-C_{10}H_6-C_{10}H_6-)=NC_6H_5$ bereiten; die Reaction ist indeſs schon nach 10 bis 20 Stunden bei 280 bis 330° beendet. Die Reindarstellung gelingt in gleicher, oben für Dinaphtylenamin angegebener Weise, nur mit dem Unterschiede, daſs man nach dem Behandeln mit Thierkohle sowie Abdestilliren des zur Lösung der rohen Masse dienenden ligroïnhaltigen Aethers den Rückstand aus Aceton mehrmals umkrystallisirt. Endlich werden die erhaltenen Krystalle durch Aufnehmen in heiſsem Benzol und Hinzufügen von Alkohol zur Lösung völlig gereinigt. Das reine Dinaphtylenphenylamin zeigt demantglänzende gelbe oder auch (mittelst Aether-Alkohol) weiſse Prismen, die bei 144° schmelzen, von concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe aufgenommen und beim Kochen mit Eisenchlorid roth gefärbt werden. Die *Pikrinsäureverbindung* $C_{26}H_{17}N . 2 C_6H_2(NO_2)_3OH$ (mittelst Benzol erhalten und gereinigt) bildet rothbraune glänzende, bei 169°

schmelzende Nädelchen. — Bei der Oxydation des *β-Dinaphtols* entsteht ein Körper der Formel $C_{18}H_{12}O_4$.

C. Liebermann und H. Hagen (1) erhielten den *Anthrol-Aethyläther* (2) auch auf die Weise, dafs Sie eine concentrirte alkoholische Lösung von Anthrol (3) mit ihrem halben Volumen 20 procentiger Salzsäure einige Stunden hindurch am aufsteigenden Kühler kochten. Das Product scheidet sich grofsentheils beim Erkalten der Masse aus und kann es vom unangegriffenen Anthranol leicht auf die Weise befreit werden, dafs man es so lange mit verdünnter Natronlauge kocht, als diese noch dadurch gefärbt wird. Der reine Körper schmilzt im Gegensatz zu der früheren Angabe bei 145 bis 146°. Analog verhält sich Anthranol gegen Methylalkohol und Salzsäure : es wird auf die Weise *Anthrol-Methyläther* $C_{14}H_9-OCH_3$ vom Schmelzpunkt 175 bis 178° gebildet, welche Verbindung im übrigen dem Aethylderivat gleicht und auch mittelst Jodmethyl und Anthranol in alkoholischer Lösung entsteht. — *α-* und *β-Naphtol-Aethyläther* (4) erhält man zweckmäfsig auf die Weise, dafs man 1 Thl. des entsprechenden Naphtols mit 3 Thln. Alkohol und 1 Thl. (concentrirter?) Salzsäure 7 Stunden im Rohr auf 150° erhitzt. Der auf gleiche Art aus Dioxynaphtalin (5) dargestellte *Dioxynaphtalin-Diäthyläther* $C_{10}H_6(OC_2H_5)_2$ krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 104°. — Bei Phenol, Resorcin, Hydrochinon und Pyrogallol gelang die Reaction mit Alkohol und Salzsäure eben so wenig als bei o-Nitrophenol und Monooxyanthrachinon. — Dieselben haben ferner das Nitroderivat des Anthrol-Aethyläthers (2) näher untersucht, wobei sich herausstellte, dafs dasselbe einem *Dinitroanthrol-Aethyläther* entsprach. Dieser Körper ist durch einmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig zu reinigen; bei Wiederholung dieser Operation wird er in eine völlig unlösliche Substanz verwandelt. Der entsprechende *Dinitroanthrol-Methyläther* bildet

(1) Ber. 1882, 1427, 1794. — (2) JB. f. 1879, 545. — (3) Daselbst, 544. — (4) α- und β-Naphtoläther, JB. f. 1869, 486. — (5) Gemisch der Isomeren aus der Sulfosäure; siehe JB. f. 1875, 453; f. 1876, 457.

sich diesem analog und gleicht ihm auch in seinen Eigenschaften, namentlich rücksichtlich seines Verhaltens gegen Schwefelsäure. Indessen stellte es sich bei genauerer Untersuchung dieser Ester heraus, dafs sie den à priori ihnen zugewiesenen resp. Formeln $C_{14}H_7(NO_2)_2-OC_2H_5$ und $C_{14}H_7(NO_2)_2OCH_3$ nicht entsprachen. Durch Zinn und Salzsäure liefsen sie sich nicht in die entsprechenden Amidoverbindungen umwandeln, sondern sie verloren dabei Stickstoff in Form von Ammoniak und zwar die Hälfte des in ihnen enthaltenen. Es scheint daher der sogenannte Dinitroanthrol-Aethyläther das *Nitrosoanthron* des *Mononitroanthroläthers* $C_6H_4=[-CO-, -CH(NO)-]=C_6H_2(OC_2H_5, NO_2)$ zu sein. Oxydirt man diesen Körper mit Chromsäure in siedendem Eisessig, so erhält man *Mononitrooxyanthrachinon-Aethyläther*, $C_6H_4=(CO)_2=C_6H_2(OC_2H_5, NO_2)$, eine aus Eisessig in farblosen, bei 243° schmelzenden Nädelchen krystallisirende Substanz. Dieselbe ist in Wasser fast nicht, in Alkohol schwer, in heifsem Eisessig mäfsig löslich und wird von concentrirter Schwefelsäure mit gelber, in der Hitze (bei 180°) brauner Farbe aufgenommen, aus welcher letzteren Lösung Wasser einen neuen rothen Körper ausfällt, der durch Alkalien mit violetter Farbe gelöst wird. Durch Reduction mit Zinn und Eisessig erhält man aus diesem Nitroproduct *Monoamidooxyanthrachinon-Aethyläther*, $C_6H_4=(CO)_2=C_6H_2=(OC_2H_5, NH_2)$. Zu dem Ende kocht man die Ingredienzien mit einander vorsichtig so lange, aber auch nicht länger, als das Nitroderivat in Lösung gegangen ist unter Rothfärbung, und Wasser alsdann aus der Masse rothe Flocken fällt. Diese schiefsen aus Eisessig oder auch Alkohol in glänzenden rothen Blättchen der neuen Base an, die bei 182° schmelzen. Weder diese noch die Nitroverbindung werden durch Kochen mit Alkalien (selbst alkoholischen) oder Säuren angegriffen. — Oxydirt man den *Anthrol-Aethyläther* mit beträchtlich überschüssiger Chromsäure in Eisessig, so entsteht *Oxyanthrachinon-Aethyläther* $C_{14}H_7O_2-OC_2H_5$ in nicht grofser ($^2/_3$ der berechneten) Ausbeute. Man reinigt das Rohproduct durch Auskochen mit Alkali und mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol. Danach schmilzt der neue Körper bei 135° und bildet hellgelbliche

Krystalle. Man kann ihn auch synthetisch durch Kochen von Oxyanthrachinon mit Jodäthyl und Natronlauge am aufsteigenden Kühler bereiten. Auch dieser Aether wird wie die obigen Derivate selbst von alkoholischem Kali nicht angegriffen, indeſs von schmelzendem Kali in Alizarin übergeführt. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn unverändert mit gelber Farbe; erhitzt man ihn mit dieser auf 200° oder fast bis zum Sieden, so verwandelt er sich in Oxyanthrachinon. In gleicher Weise gelingt es, aus dem Amidooxyanthrachinonäther durch Schwefelsäure *Amidooxyanthrachinon (Alizarinamid)* (1) zu erhalten, welches letzteres mittelst Barytwasser und Ausfällen aus der Lösung in diesem durch Salzsäure gereinigt werden kann. — Auch *Anthraflavinsäure-Diäthyläther* (2) verhält sich gegen alkoholisches Kali und Schwefelsäure analog dem Oxyanthrachinon-Aethyläther; mit letzterer geht er in Anthraflavinsäure (3) über. — *Oxyanthroläther (Flavoläther)*, $C_{14}H_8(OC_2H_5)_2$, giebt bei der Einwirkung von Salpetersäure in Eisessig einen dem Anthroläther ähnlichen Körper.

G. Schüler (4) hat aus dem technischen *α-anthrachinondisulfos. Natrium* (5) auf folgende Weise ein *Dioxyanthracen* gewonnen. 500 g des als Paste im Handel vorkommenden Salzes werden mit 320 g Zinkstaub und 1200 g käuflichem 10procentigem Ammoniak circa drei Stunden hindurch im Wasserbade erhitzt und nach Beendigung der Reaction, die durch die von dunkelroth in braungelb übergehende Farbe der Masse zu erkennen ist, der Kolbeninhalt zur Vertreibung des Ammoniaks gekocht und endlich abfiltrirt. Aus dem Filtrat krystallisirt das reducirte, im technischen Product enthaltene anthrachinonmonosulfos. Natrium als anthracensulfos. Salz zunächst aus, während das anthracendisulfos. Salz aus der ersten Lauge durch Verdampfen zu gewinnen ist. Dasselbe, $C_{14}H_8(SO_3Na)_2$, welches Er *flavanthracendisulfos. Natrium* nennt, zeigt gelblichgraue, körnige Kryställchen, deren wässerige verdünnte Lösung intensiv

(1) JB. f. 1875, 450. — (2) JB. f. 1876, 462. — (3) Daselbst. — (4) Ber. 1882, 1807. — (5) Vgl. JB. f. 1878, 660 f.

blauviolett fluorescirt. Das *Baryumsalz*, $C_{14}H_8(SO_3)_2Ba$, ist ein weifses, beim Trocknen gelb werdendes, krystallinisches Pulver. Schmilzt man das Natriumsalz mit der drei- bis vierfachen Menge Kali, bis die Masse dünnflüssig und rothbraun geworden, so läfst sich aus derselben durch Salzsäure *anthrolsulfos. Natrium*, $C_{14}H_8(OH)SO_3Na$, abscheiden und zwar als grüngraue Flocken. Dieselben können mit etwas kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und sodann zur Entfernung von etwas anhängendem Dioxyanthracen mit kaltem Alkohol geschüttelt werden. Das hierin unlösliche Salz repräsentirt sich sodann als gelbes Pulver, das man aus Wasser umkrystallisiren kann. Die wässerige Lösung fluorescirt gelbgrün, die saure bläulich. Das aus diesem dargestellte *Baryumsalz*, $[C_{14}H_8(OH)SO_3]_2Ba$, bildet gelbe, stark metallglänzende Blättchen. — Wird aber das α-(flavo-)anthracendisulfos. Natrium mit der vier- bis fünffachen Menge und zwar im Gegensatz zu der obigen Operation so lange geschmolzen (bei möglichst hoher Temperatur), bis die Masse schwarz geworden und ein Theergeruch die beginnende Zersetzung derselben anzeigt, so erhält man statt des anthrolsulfos. Salzes das neue *Dioxyanthracen*, $C_{14}H_8(OH)_2$, das Er *Flavol* (1) nennt. Das Reactionsproduct wird mit Säure zersetzt, die ausgefallene Masse mit Wasser ausgekocht und sodann aus Alkohol mehrfach umkrystallisirt. Das reine Flavol bildet danach ein gelbes Pulver, das in alkoholischer oder ätherischer Lösung stark blau, in alkalischer (gelber) Lösung grün fluorescirt. Letztere verliert die Fluorescenz nach einiger Zeit. Zwischen 260 und 270° scheint die Substanz zu schmelzen. Hieraus entsteht *Diacetylflavol*, $C_{14}H_8(OC_2H_3O)_2$, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und essigs. Natrium. Es zeigt weifse, stark glänzende, bei 254 bis 255° schmelzende Blättchen. Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure entsteht aus Flavol *Flavoldiäthyläther*, $C_{14}H_8(OC_2H_5)_2$. Zur Reinigung kocht man das Rohproduct mit Alkali aus und krystallisirt den Rückstand aus Eisessig um;

(1) Vgl. die isomeren Dioxyanthracene : JB. f. 1878, 609 f. und JB. f. 1879, 546 (Chrysazol).

danach zeigt der Aether weiſse Blättchen vom Schmelzpunkt 229°. In Alkohol ist er schwer löslich, ebenso in kaltem Eisessig und zwar mit blauer Fluorescenz.

H. Römer und M. Schwarzer (1) haben die *Isoanthraflavinsäure* (2) der gleichen Behandlung mit Zinkstaub unterworfen, wie dieſs früher von Römer (3) für Anthrachinon geschah. Erstere bereiteten Sie aus β-anthrachinondisulfos. Natrium durch Verschmelzen mit Kalilauge unter Druck und zwar mit der Vorsicht für Temperatur und Concentration, daſs später die Lösung der Schmelze eine rothe, ins Violette gehende Farbe besitzt und daſs möglichst wenig Isopurpurin sich gebildet hat. Die Lösung wird danach durch Salzsäure gefällt und der gelbbraune Niederschlag nach dem Abwaschen mit überschüssigem Kalkwasser gekocht, wodurch Isopurpurin als violetter Lack und etwa vorhandene Anthraflavinsäure gleichfalls in unlöslicher Form sich abscheiden. Aus dem blutrothen Filtrat des Calciumsalzes der Isoanthraflavinsäure läſst sich diese durch Salzsäure fällen, welche nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in langen krystallwasserhaltigen Nadeln sich absetzt. Dieselbe geht mit Zink in ammoniakalischer Lösung u. s. w. in eine goldgelbe Substanz über, welche unter den gleichen, für Desoxyalizarin (3) angegebenen Bedingungen gewonnen werden kann. Man reinigt sie indeſs durch Auflösen in heiſsem Alkohol und späteres Ausfällen mit Wasser. Sie wurde von Ihnen *Desoxyisoanthraflavinsäure* benannt und besitzt sie die Formel $C_{14}H_{10}O_3$, sowie wahrscheinlich die Constitution $C_6H_3(OH)=[-CO-, -CH_2-]=C_6H_3(OH)$. In Wasser und Benzol ist diese Säure nicht, in anderen Lösungsmitteln mehr oder weniger, namentlich leicht in verdünntem Alkohol löslich, aus welchem sie in goldglänzenden Nadeln krystallisirt, die oberhalb 330° schmelzen. Ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist roth und fluorescirt stark mit grünblauer Farbe, auch die Lösungen in Alkalien oder Ammoniak zeigen die gleiche Fluorescenz. Mittelst der Acetylirungsmethode von Liebermann

(1) Ber. 1882, 1040. — (2) JB. f. 1876, 461. — (3) JB. f. 1881, 650.

und Hörmann (1) geht diese Dioxyisoanthraflavinsäure in das *Diacetylderivat* $C_{14}H_8(C_2H_3O)_2O_3$ über, einen aus verdünntem Alkohol in weifsen glänzenden, bei 173° schmelzenden Nadeln anschiefsenden Körper. Derselbe zeigt in alkoholischer Lösung blaue Fluorescenz; durch Erhitzen mit Alkalien oder Salzsäure wird er zersetzt.

Dieselben (2) zeigten, dafs die oben abgehandelte Isoanthraflavinsäure durch Eintragen im wasserfreien Zustande (Trocknen bei 100°) zu kleinen Antheilen in Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht in *Tetranitroïsoanthraflavinsäure* $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$ übergeht. Zur Vollendung der Reaction, die anfangs sehr lebhaft ist, mufs später erwärmt werden und zwar so lange, bis Lösung eingetreten ist. Die später sich ausscheidenden glänzenden Krystalle müssen mit stark verdünnter Salpetersäure gewaschen und derart umkrystallisirt werden, dafs man in Wasser, worin sie leicht löslich sind, unter Hinzufügung von etwas Ammoniak heifs aufnimmt und sodann Salpetersäure hinzufügt. Die Verbindung zeigt gelbe glänzende Blättchen, die oberhalb 300°, ohne vorher zu schmelzen, verpuffen, und in den gebräuchlichen Mitteln leicht, in Eisessig schwer, in Benzol nicht löslich sind. Die alkalischen Lösungen erscheinen roth. Das *Kaliumsalz*, $C_{14}H_2(NO_2)_4O_2(OK)_2 . 2 H_2O$, läfst sich aus der Säure mittelst essigs. Kaliums erhalten; es bildet seideglänzende rubinrothe Nadeln.

Aldehyde der Fettreihe.

A. P. N. Franchimont (3) fand den Siedepunkt des *Acetylchloridaldehyds* (4) bei 746 mm Druck zu 121,5° und die Dichte zu 1,114 bei 15°. Bei Digestion mit Silbernitratlösung giebt er das Chlor vollständig an das Silber ab; dagegen bildet

(1) JB. f. 1878, 927. — (2) Ber. 1882, 1045. — (3) Rec. Trav. chim. 1, 248. — (4) JB. f. 1858, 298; f. 1874, 504.

sich bei der Carius'schen Chlorbestimmung ein schwer zersetzlicher, chlorhaltiger, nach Chlorpikrin riechender Körper. Neben dem Acetylchloridaldehyd entsteht bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Aldehyd auch *Aethylidendiacetat*, $CH_3CH(OC_2H_3O)_2$ (Siedepunkt 167° bei 744 mm Druck; Dichte 1,073 bei 15°). — Aus *Benzoylchlorid* einerseits und *Aethyl-*, *Paraäthyl-*, *Valeraldehyd* oder *Aceton* andererseits ließen sich — außer den bekannten Condensationsproducten des Acetons — ebensowenig gut charakterisirte Verbindungen erhalten, wie aus *Benzoylbromid* und *Aceton*.

Nach J. de Girard (1) vereinigen sich *Valeraldehyd* und *Jodphosphonium* unter Wärmeentwicklung zu einer weißen, in Wasser unlöslichen Verbindung $PH_4J . 4 C_5H_{10}O$, die aus Aether sich in krystallinischen Lamellen absetzt und welche von Salpetersäure und Kalilauge leicht zersetzt wird, von letzterer unter Bildung von Phosphorwasserstoff. Sie schmilzt bei 119° zu einer gelblichen Flüssigkeit; bei höherer Temperatur scheint sie sich in ihre Componenten zu spalten. — *Propylaldehyd*, *Benzaldehyd* und *Salicylaldehyd* verhalten sich in ähnlicher Weise gegen *Jodphosphonium*. — Beim Erhitzen von *Propylacetal* $CH_3CH(OC_3H_7)_2$ mit Jodphosphonium entstehen Phosphorwasserstoff, Jodpropyl und eine in Wasser und Aether lösliche, ölige Verbindung, welche der oben beschriebenen analog zusammengesetzt zu sein scheint.

Mittheilungen (2) über die Arbeiten N. Lubawin's, betreffend die Einwirkung von *Cyanammonium* und von *Salpetersäure* auf *Aldehyde*, enthalten nichts Neues. — Die früher (3) als *Diamidobernsteinsäure* beschriebene Substanz erwies sich bei näherer Untersuchung (4) als *Glycocoll*. — Für das *Glyoxalin* stellt Lubawin (5) die Formel NH=CH-C≡[=N-CH₂-] auf; seine Bildung aus Glyoxal durch Ammoniak erklärt Er durch die

(1) Compt. rend. **94**, 215. — (2) Bull. soc. chim. [2] **37**, 341 (Corresp.), 542 (Corresp.); Chem. Centr. 1882, 38 (Ausz.), 39 (Ausz.). — (3) JB. f. 1881, 579, 585. — (4) JB. f. 1881, 580. — (5) Ber. 1882, 1448 (Ausz.); Bull. soc. chim. [2] **38**, 379 (Corresp.).

Annahme, daſs zuerst Ameisensäure, Formaldehyd und ein Körper NH=CH-CH=NH entstehen, und daſs alsdann die zwei letzteren unter Wasseraustritt sich zu Glyoxalin vereinigen.

B. Tollens (1) theilt Seine Erfahrungen über die Darstellung des *Formaldehyds* mit. Er benutzt die Hofmann'sche Methode (2), doch ersetzt Er das Platinrohr durch ein mit Platinblech oder Draht beschicktes Rohr aus böhmischem Glase. Das *Trioxymethylen* besitzt die normale Dichte; bei 180 bis 185° läſst es sich in geschlossenen Glasröhren sublimiren; beim Erhitzen mit Wasser und mit concentrirter Salzsäure zeigt es sich sehr beständig. Wird es mit Baryum- oder Calciumcarbonat und Wasser erwärmt, so erfolgt Gasentwicklung und gleichzeitig bilden sich krystallisirende Verbindungen. 1 Mol. Trioxymethylen reducirt 3 Mol. Silberoxyd, wenn man mit Silberlösung folgender Concentration arbeitet. 1 Thl. Silbernitrat und 1 Thl. Aetznatron werden in je 10 Thln. Wasser gelöst; gleiche Theile dieser Lösungen mischt man mit einander und fügt nur so viel Ammoniak hinzu, als zum Lösen des Silberoxyds erforderlich ist. — *(Roh-)Formaldehyd* giebt beim Behandeln mit Barytwasser nur dann krystallisirende, mannitähnliche Verbindungen, wenn er vorher mit Kautschuk in Berührung gekommen war. Die betreffende Substanz enthält dann 46,0 Proc. Kohlenstoff und 8,6 Proc. Wasserstoff, schmilzt bei 230 bis 250° und ist auf Fehling'sche und ammoniakalisch-kalische Silberlösung ohne Wirkung (3). Das reine Trimethylenoxyd liefert beim Erwärmen mit alkalischen Flüssigkeiten neben Ameisensäure und gelben Niederschlägen gelbe Syrupe, welche Fehling'sche Lösung nur $^1/_4$ so stark wie Glucose reduciren. — Bezüglich des von Ihm früher (4) empfohlenen *Reagenses* auf *Aldehyde* giebt Tollens jetzt die folgende Vorschrift. 3 g Silbernitrat sind in 30 g Ammoniak vom spec. Gewicht 0,923, 3 g Aetznatron in 30 g Wasser zu lösen; die Lösungen werden ge-

(1) Ber. 1882, 1629, 1635, 1828; vgl. auch die Bemerkungen von Salkowski, Ber. 1882, 1738. — (2) JB. f. 1867, 388; f. 1878, 612. — (3) JB. f. 1868, 772; f. 1871, 800; f. 1873, 834. — (4) JB. f. 1881, 585.

mischt; nach einigen Tagen ist die Flüssigkeit, welche verschlossen und im Dunkeln aufzubewahren ist, benutzbar. An der Luft setzen sich aus ihr knallsilberhaltige Schichten ab. Das von Loew und Bokorny (1) empfohlene Reagens soll diesem an Empfindlichkeit bedeutend nachstehen. In Aldehydlösungen von 1 : 10000 ruft es nach 5 Minuten einen gelbbraunen Spiegel, in solchen von 1 : 1000000 nach 24 Stunden eine gelbe Trübung hervor. In Dextroselösungen von 1 : 50000 entsteht nach 24 Stunden eine Trübung.

J. Kablukow (2) empfiehlt, zur Darstellung von *Oxymethylen*, Methylalkoholdämpfe, welche mit Luft gemischt sind, über erwärmten platinirten Asbest zu leiten; die erste Vorlage wird im Wasserbad erwärmt, die zweite durch Schnee abgekühlt; in jener condensirt sich eine Flüssigkeit, aus der beim Stehen unter dem Exsiccator Oxymethylen sich ausscheidet. Beim Erwärmen des Oxymethylens mit Kalkwasser entsteht *Methylenitan* (3).

Hanriot und Oeconomides (4) fanden, daſs 100 Thle. siedendes Chloroform resp. Benzin 4,235, resp. 0,181 Thle. *Metaldehyd* lösen; bei 26° resp. 23° werden 1,034 resp. 0,12 Thle. Metaldehyd aufgenommen. Bei 20° beträgt die durch Metaldehyd verursachte Dampfspannung 1,2 mm, doch ist die Dissociation, wenn das Erhitzen im geschlossenen Rohr vorgenommen wird, entgegen den Angaben von Kekulé und Zincke (5) selbst nach 40 stündigem Erwärmen auf 200° noch nicht eine vollständige; dagegen tritt dieser Fall bei der Destillation des Metaldehyds unter gewöhnlichem Druck sehr leicht ein; aus dem hierbei überdestillirenden gewöhnlichen Aldehyd setzt sich in der Kälte Metaldehyd nicht wieder ab. Auch in Chloroformlösung dissociirt sich der Metaldehyd, zum Theil schon bei gewöhnlicher, vollständiger bei erhöhter Temperatur. Das Molekulargewicht des Metaldehyds wurde — unter Berücksichtigung

(1) In der JB. f. 1881, 1005 erwähnten Abhandlung. — (2) Ber. 1882, 1448 (Ausz.); Bull. soc. chim. [2] **38**, 379 (Corresp.). — (3) JB. f. 1861, 647. — (4) Ann. chim. phys. [5] **25**, 226; vgl. JB. f. 1870, 593, 599; f. 1881, 587. — (5) JB f. 1870, 599.

der Dissociation — nach Hofmann's Methode zu 63,7 und 72,2, nach der von Dumas zu 59,85, 63,45, 67,45 gefunden, wonach demselben die Formel $C_6H_{12}O_3$ = 3 C_2H_4O gegeben werden mufs. Kalilauge, alkalische Permanganatlösung, Kaliumdichromat und Schwefelsäure sind ohne Einflufs auf Metaldehyd; durch alkalische Kupferlösung wird er erst bei längerem Erwärmen angegriffen.

Nach A. P. N. Franchimont (1) wird reiner *Paraldehyd* $C_6H_{12}O_3$ weder von Natrium noch von Silberlösung angegriffen; auch conc. Kalilauge ist ohne Wirkung auf ihn. Er verbindet sich nicht mit Ammoniak und mit Disulfiten; Jod- und Chlorquecksilber löst er, besonders in der Wärme, ziemlich leicht; durch Bromquecksilber wird er bei 90° in gewöhnlichen Aldehyd zurückverwandelt. Chloracetyl, Bromacetyl, Benzoylchlorid oder Schwefelsäure verwandeln den Paraldehyd unter Wärmebindung in den gewöhnlichen Aldehyd; mit Essigsäureanhydrid findet diese Reaction erst bei 130° statt.

K. Natterer (2) versuchte, *Monochloraldehyd* CH_2ClCHO (3) durch Behandeln von *Monochloracetal* mit Säuren darzustellen. Concentrirte Schwefelsäure bewirkte eine tiefgehende Zersetzung des Monochloracetals; durch verdünnte Schwefelsäure, Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Normalbuttersäure wurde zwar das Acetal z. Thl. in der gewünschten Weise gespalten, doch waren die Ausbeuten an Monochloraldehyd nur wenig zufriedenstellende. Schliefslich gelangte Natterer zu folgender Vorschrift. 1000 g Monochloracetal (am leichtesten aus Dichloräther und Natriumäthylat zu gewinnen) werden mit 590 g entwässerter roher Oxalsäure in einem mit trockener Kohlensäure gefüllten Kolben anfangs auf 100°, schliefslich bis 150° erhitzt. Die Dämpfe durchstreichen zuerst einen aufwärts gerichteten Kühler, durch dessen Mantelrohr Wasserdampf geleitet wird, um dann in einen abwärts gekehrten gewöhnlichen Kühler zu treten. Das bei der angegebenen Temperatur nicht Uebergehende besteht zum

(1) Rec. Trav. chim. 1, 239. — (2) Monatsh. 1882, 442; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 86, 29. — (3) JB. f. 1870, 600; f. 1871, 885, 507.

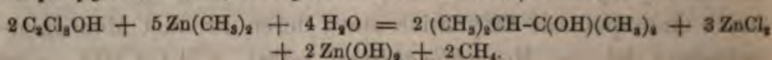
gröfsten Theil aus Oxalsäureäthyläther; das Destillat liefert bei zweimaligem Fractioniren eine bei 87 bis 91° siedende Flüssigkeit, welche circa 4 Proc. Alkohol, ebensoviel Monochloracetal, im Wesentlichen aber *Monochloraldehydhydrat*, 2 CH_2Cl. CHO + H_2O, enthält. Die Reaction ist gemäfs nachstehender Gleichung verlaufen : $CH_2Cl-CH=(OC_2H_5)_2 + C_2O_4H_2 = C_2O_4(C_2H_5)_2 + CH_2ClCHO + H_2O$. Das Monochloraldehydhydrat setzt sich bei starkem Abkühlen der erwähnten Flüssigkeit in mikroskopischen Krystallen ab; in Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich und krystallisirt aus diesen Lösungen unverändert wieder aus; die aus Wasser erhaltenen Krystalle sind nach V. v. Lang monosymmetrisch [a : b : c = 1,2972 : 1 : 0,5442; ac = 95°14′; tafelförmig durch Vorherrschen von (010); der Rand der Tafeln ist begrenzt durch (100), (101) und ($\bar{1}$11)]. Dieses Hydrat besitzt einen schwachen, obstartigen Geruch; sein Dampf greift die Schleimhäute heftig an; seine Lösung färbt die Haut gelb und reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Es schmilzt bei 43 bis 50° und siedet bei 85,5° (738 mm Bar. bei 0°); das hierbei erhaltene Destillat erstarrt wieder vollständig. Die Dampfdichte beträgt bei 100° 1,984 und spricht für einen Zerfall des Hydrats in 2 Mol. Monochloraldehyd und 1 Mol. Wasser. — *Acetylchlorid* (2 Mol.) wirkt auf das Hydrat (1 Mol.) unter Bildung von Salzsäure, Essigsäure und einer bei 160 bis 165° nicht ganz ohne Zersetzung siedenden *Verbindung* ein, welcher die Formel $CH_2ClCHO, C_2H_3OCl = CH_2Cl-CHCl-O-C_2H_3O$ zukommt. — *Die Natriumdisulfitverbindung des Monochloraldehyds* $CH_2ClCH(OH)OSO_2Na + 2 H_2O$ wird im Vacuum über Schwefelsäure wasserfrei; löst man sie in kochendem Alkohol, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung ein weifses Pulver von der Zusammensetzung $C_2H_3Cl(OH)OSO_2Na + \frac{1}{2} H_2O$ ab. Natterer versuchte, die Disulfitverbindung durch Erhitzen mit Soda, Borsäure, Benzoësäure und ätherischer Salzsäure in ihre Componenten zu zerlegen; doch führten diese Versuche nicht zum gewünschten Resultate. Wendet man dagegen Kaliumdisulfat an, so geht die Spaltung, folgender Gleichung gemäfs, ziemlich glatt vor sich : 2 C_2H_3Cl

$(OH)OSO_2Na + S_2O_7K_2 = 2 CH_2ClCHO + H_2O + 2 SO_4NaK + 2 SO_2$. — Von concentrirter Salpetersäure wird das Monochloraldehydhydrat zuerst unter Wärmebindung gelöst; dann findet eine spontane Oxydation statt, deren Product Monochloressigsäure ist. — *Monochloraldehyd* selbst, CH_2ClCHO, wird durch Leiten der Dämpfe des Hydrats entweder über erwärmtes Chlorcalcium oder über entwässerten Kupfervitriol (bei 90°) erhalten; er besteht aus einer leicht beweglichen wasserhellen Flüssigkeit, die bei 85 bis 85,5° (corrigirt, 748 mm Barometer bei 0°) siedet und sich allmählich, vor allem bei Gegenwart geringer Mengen von Salzsäure, in eine porcellanartige, amorphe Masse verwandelt. Dieses amorphe *Polymere* ist in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform unlöslich und riecht schwach nach Monochloraldehyd. Von 100° an geht es in den gewöhnlichen Chloraldehyd über; bei 225° ist diese Umwandlung, wie Dampfdichtebestimmungen zeigen, eine vollständige. — Versetzt man das Rohproduct der Einwirkung von Oxalsäure auf Monochloracetal (unreines Hydrat des Monochloraldehyds, Siedepunkt 87 bis 91°) unter guter Kühlung mit dem halben Volumen concentrirter Schwefelsäure, so scheidet sich ein bald erstarrendes Oel ab; diese Substanz schmilzt bei 87 bis 87,5° und besteht gleichfalls aus einem Polymeren des Monochloraldehyds, in welchen sie sich beim Erhitzen auf 245° verwandelt. Aus Aether krystallisirt dieses Polymere in, nach V. v. Lang, rhombischen, nadelförmigen Krystallen [a : b : c = 1,5093 : 1 : 0,9407]; in Aether und heifsem Alkohol ist es leicht löslich; in Wasser löst es sich nicht. Bei Atmosphärendruck erleidet es bis 210° keine Vergasung; in der Barometerleere ist dagegen die Dissociation schon gegen 180° (reducirter Druck 117,45 mm) eine beinahe vollständige. — Um gröfsere Quantitäten von gewöhnlichem Monochloraldehyd zu gewinnen, stellt man nach Natterer am besten zuerst das krystallisirte Polymere dar und destillirt dieses dann über freiem Feuer.

Nach B. Rizza (1) gesteht eine Mischung von *Chloral*

(1) Ber. 1882, 948 (Ausz.); die hier angeführte Gleichung ist unrichtig; Chem. Centr. 1882, 795 (Ausz.).

und *Zinkmethyl* nach und nach zu einer braunen, nach Campher riechenden Masse, aus der sich auf Zusatz von Wasser *Dimethylisopropylcarbinol* (Siedepunkt 117 bis 120°) abscheidet :



$$2\,C_2Cl_3OH + 5\,Zn(CH_3)_2 + 4\,H_2O = 2\,(CH_3)_2CH\text{-}C(OH)(CH_3)_2 + 3\,ZnCl_2 + 2\,Zn(OH)_2 + 2\,CH_4.$$

O. Jacobsen und R. Neumeister (1) erhielten durch Einwirkung von Brom auf *Dichloracetal* das *Bromchloralalkoholat* der Formel $CCl_2Br\text{–}CH=[OC_2H_5\,,OH]$. Zu dem Zwecke trägt man in Dichloracetal, welches am Rückflufskühler anfänglich auf 50°, später auf 100° erwärmt wird, in kleinen Antheilen so lange Brom ein, als dasselbe noch merklich absorbirt wird. Man destillirt danach die unterhalb 100° übergehenden Antheile ab, versetzt den Rückstand mit Calciumcarbonat und läfst danach die von Neuem zwischen 115 und 130° destillirende Flüssigkeit in der Kälte erstarren. Nach dem Abpressen und Fractioniren ist der Körper fast rein; es ist indefs zweckmäfsig, ihn (völlig rein) aus seinem Zersetzungsproduct, dem *Monobromchloral*, $CCl_2Br\text{–}CHO$, zu gewinnen. Letzteres erhält man durch Zersetzung des Alkoholats mit kalter concentrirter Schwefelsäure; es bildet eine farblose Flüssigkeit, von chloralähnlichem, stark zu Thränen reizendem Geruch, besitzt den Siedepunkt 126° und das spec. Gewicht 1,9176 bei 15°. Am Lichte färbt sich der Körper allmählich gelb und mufs er daher im Dunkeln (am besten in Glasröhren eingeschmolzen) aufbewahrt werden. Mit wenig Schwefelsäure polymerisirt er sich zu *Metabromchloral*, einer amorphen, porcellanartigen, in den gebräuchlichen Mitteln unlöslichen Masse, die bei 270° wieder in Bromchloral übergeht. Das aus diesem entstehende *Monobromchloralhydrat*, $CCl_2Br\text{–}CH(OH)_2$, bildet eine hygroskopische, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Substanz, die aus Chloroform in farblosen rhombischen Blättern krystallisirt vom Schmelzpunkt 51°. Aus Bromchloral und absolutem Alkohol (zu gleichen Molekülen) entsteht das erwähnte *Monobromchloralalkoholat*, ein in feinen, seideglänzenden, bei 43° schmelzenden Nadeln krystallisirender

(1) Ber. 1882, 599.

Körper. Erhitzt man Bromchloral mit einem Gemisch von gewöhnlicher und etwas rauchender Schwefelsäure, bis schweflige Säure sich zu entbinden beginnt, so erhält man *Bromchloralid*, $C_5H_2Cl_4Br_2O_3$, das sich nach Zusatz von Wasser aus der erkaltenden Flüssigkeit in Prismen abscheidet, die aus Alkohol mittelst Thierkohle farblos zu erhalten sind und dann bei 122° schmelzen. — *Dibromchloral (Chlorobromal)*, $CClBr_2$–CHO, läfst sich auf die Weise aus *Monochloracetal* gewinnen, dafs man dieses, zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, später bei 100°, mit Brom behandelt und danach wie oben für Bromchloralalkoholat angegeben verfährt. Man erhält aber dabei durch Dissociation des anfänglich entstandenen Alkoholats nicht dieses, sondern direct das Dibromchloral. Letzteres ist farblos, siedet zwischen 148 und 149°, besitzt das spec. Gewicht 2,2793 bei 15° und erleidet mit Schwefelsäure keine Polymerisation. Das entsprechende *Dibromchloralhydrat (Chlorobromalhydrat)*, CCl Br_2–$CH(OH)_2$, zeigt Prismen vom Schmelzpunkt 51 bis 52°, das *Dibromchloralalkoholat (Chlorobromalalkoholat)*, $CClBr_2$–CH=$[OC_2H_5, OH]$, lange, bei 46° schmelzende Nadeln. — Sowohl Mono- als Dibromchloral verbinden sich mit *Acetamid* zu Körpern, die in Blättern krystallisiren und bei 158° schmelzen, beziehungsweise sich dissociiren; behandelt man erstere Verbindungen mit Kalilauge, so entstehen beziehungsweise *Monobromchloroform (Bromochloroform)* $CHBrCl_2$ und *Dibromchloroform (Chlorobromoform)* $CHBr_2Cl$. Letzteres ist eine bei 123 bis 125° nicht ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 2,4450 bei 15°; Monobromchloroform ist ebenfalls flüssig, riecht dem Chloroform ähnlich, färbt sich am Lichte allmählich gelb, siedet bei 91 bis 92° und besitzt das spec. Gewicht 1,9254 bei 15°. — Nach Obigem ist es also höchst wahrscheinlich, dafs auch *Chloralalkoholat* analog dem Bromchloralalkoholat bei der Einwirkung von Chlor auf Alkohol aus zunächst entstehendem Dichloracetal sich bildet. — *Trichloracetal* wird, wie Sie im Anschlusse an obige Ergebnisse mittheilen, selbst oberhalb 150°, weder durch Salzsäuregas noch durch ein

Gemenge flüssiger Paraffine und Chlor (Salzsäure im Entstehungszustand) angegriffen.

A. Waage (1) beschrieb in einer vorläufigen Mittheilung die Producte, welche bei Einwirkung trockenen *Ammoniaks* auf gut gekühlten ätherischen *Propionaldehyd* entstehen. Es sind das ein vorübergehend auftretender fester Körper $C_3H_6O.NH_3$ und ein Oel, aus welchem durch Säuren Ammonsalze, Propionaldehyd und das Condensationsproduct $C_6H_{10}O$ sich bilden. Durch Kohlensäure entsteht aus dem Oel eine bei 74° schmelzende, in Wasser unlösliche Substanz $C_{15}H_{29}N_3$, durch schweflige Säure ein weifser krystallinischer Niederschlag. Wird das Rohproduct der Einwirkung von Ammoniak auf Propionaldehyd einige Tage auf 200° erhitzt, so lassen sich aus ihm, neben stickstofffreien Substanzen, Basen isoliren, deren eine bei 193 bis 195° siedet. Ihrem Platinsalze kommt wahrscheinlich die Formel $(C_9H_{18}N.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$ zu.

Nach W. Fossek (2) wirken kleine Mengen von *Zinkchlorid* oder *Zinntetrachlorid* bei Gegenwart von Schwefelsäure polymerisirend auf *Isobutyraldehyd* ein; hingegen verursachen gröfsere Quantitäten der genannten Substanzen die Bildung theils flüssiger, theils krystallisirter Condensationsproducte, welche sowohl von einander, als auch von den durch Natriumacetat entstehenden (3) verschieden sind. — *Phosphortrichlorid* und *Isobutyraldehyd* liefern einen öligen und einen krystallisirenden Körper, welche beide Phosphor und Chlor enthalten. — Wird Kalilauge als Condensationsmittel angewendet, so entstehen Isobuttersäure, Isobutylalkohol, eine flüchtige, bei 75 bis 80° schmelzende *Säure* $C_8H_{16}O_3$, zwei neutrale, krystallinische Substanzen von der Zusammensetzung $C_8H_{18}O_2$ und ölige, gleichfalls noch nicht näher untersuchte Verbindungen. Die eine der beiden neutralen Substanzen $C_8H_{18}O_2$ schmilzt bei 51,5° und destillirt

(1) Monatsh. Chem. 1882, 693; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **86**, 613. — (2) Monatsh. Chem. 1882, 622; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **86**, 356; vgl. JB. f. 1881, 593. — (3) JB. f. 1881, 593.

bei 222 bis 223°; sie giebt ein Diacetat und, beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure, zwei isomere, ölige Anhydride $C_8H_{16}O$ (Siedepunkte 122 bis 124° und 262 bis 264°); die andere schmilzt bei 90° und destillirt erst über 223°.

W. H. Perkin (jr.) (1) hat *Oenanthol* mit verdünntem alkoholischem Kali und mit Chlorzink condensirt; in beiden Fällen entsteht ein *Aldehyd*, $C_{14}H_{26}O$, und hoch siedende Producte; bei Anwendung von Kali bilden sich aufserdem Heptylsäure und ein Aldehyd $4\,C_7H_{14}O - 3\,H_2O = C_{28}H_{50}O$. — Der Aldehyd $C_{14}H_{26}O$ siedet bei 277 bis 279°; sein spec. Gewicht, auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen, ist bei 15° 0,8494, bei 30° 0,8416, bei 35° 0,8392; er oxydirt sich leicht an der Luft, reducirt ammoniakalisches Silbernitrat und mischt sich in jedem Verhältnifs mit Aether, Alkohol, Chloroform u. s. w. Mit Natriumdisulfit verbindet er sich sehr langsam zu $C_{14}H_{26}O . NaHSO_3$; bei 3 tägigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180° wird er zum gröfsten Theil in den Aldehyd $C_{28}H_{50}O$ übergeführt. Nascirender Wasserstoff verwandelt den Aldehyd $C_{14}H_{26}O$ sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung in einen Alkohol $C_{14}H_{28}O$, der bei 280 bis 283° übergeht und das spec. Gewicht 0,8520 bei 15°, 0,8418 bei 35° (auf Wasser derselben Temperatur bezogen) besitzt. Als Nebenproduct entsteht der Aldehyd $C_{28}H_{50}O$. Das *Acetat*, $C_{14}H_{27}O(C_2H_3O)$, siedet bei 285 bis 290°; sein spec. Gewicht beträgt 0,868 bei 15°, 0,8568 bei 35°. Bei fortgesetzter Reduction bildet sich aus dem Alkohol $C_{14}H_{28}O$ ein solcher von der Zusammensetzung $C_{14}H_{30}O$ (Siedepunkt 270 bis 275°; Acetat $C_{14}H_{29}O . C_2H_3O$ siedet bei 275 bis 280°). — Der *Aldehyd* $C_{28}H_{50}O$ siedet (unter 350 mm Druck) bei 330 bis 340°; bei 15° ist sein spec. Gewicht 0,8831, bei 35° 0,8723; er mischt sich mit den gewöhnlichen Lösungsmitteln in jedem Verhältnifs und reducirt ammoniakalisches Silberoxyd; beim Verschmelzen mit Kalihydrat entstehen aus ihm Heptyl- und Hexylsäure. — Reines *Oenanthol* siedet bei 153 bis 154° (Thermometer ganz im Dampf); sein spec. Gewicht, auf Wasser derselben

(1) Ber. 1882, 2802.

Temperatur bezogen, ist bei 15° 0,8231, bei 30° 0,8128, bei 35° 0,8099.

J. Herzig (1) erkannte, dafs das *Guajol* (2) identisch sei mit dem von Lieben und Zeisel (3) aus Acet- und Propionaldehyd synthetisch erhaltenen *Tiglinaldehyd*. Es vereinigt sich mit Natriumdisulfit zu einer krystallisirenden Verbindung, aus der es zwar nicht durch Soda, wohl aber durch Baryt wieder abgeschieden werden kann. Bei der Oxydation mit Sauerstoff entsteht aus ihm, neben geringen Mengen von Kohlensäure und anderen Säuren, vorwiegend Tiglinsäure (4). Bei der Reduction mit Eisen und Essigsäure liefert es ein Gemisch, welches aus Valeraldehyd, Amylalkohol und aus dem ungesättigten Alkohol besteht, welch letzterer durch Brom und Wasser in *Pentenylglycerin* übergeführt werden kann (5). — Gewöhnlich ist das Guajol mit einer geringen Menge eines in Disulfit nicht löslichen Oels verunreinigt, welches bei 100 bis 160° siedet. — *Guajaconsäure* giebt beim Erhitzen mit Salzsäure Methylchlorid und Brenzcatechin (6).

E. Fischer (7) giebt in einer ausführlicheren Beschreibung Seiner Versuche über *Furfurol* (8) den Schmelzpunkt des *Acetylfuroïns*, $C_{10}H_7O_4(C_2H_3O)$, zu 76 bis 77° an; ferner zeigt Er, dafs die aus den Mutterlaugen von Dibromfuril erhaltene Substanz *Monobromfuril*, $C_{10}H_5BrO_4$, ist (die gefundenen Zahlen für die Zusammensetzung weichen allerdings von den theoretischen ziemlich stark ab *K.*) und dafs das *Furil* durch Kalilauge bei 80° in eine sehr leicht sich zersetzende Säure, die *Furilsäure* übergeführt wird, von der es, nach Ihm, kaum zweifelhaft sein kann, dafs ihr die Formel $[C_4H_3O]_2=C(OH)-CO_2H$ zukomme. Aus dem *Dibromfuril* konnte, durch Erhitzen desselben mit 4 Thln. Barythydrat und 25 Thln. Wasser, *dibromfurils. Baryum*, $(C_{10}H_5Br_2O_5)_2Ba$, in feinen weifsen Nadeln erhalten werden.

(1) Monatsh. Chem. 1882, 118; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **85**, 247. — (2) JB. f. 1861, 685. — (3) Ber. 1881, 932. — (4) JB. f. 1870, 673. — (5) JB. f. 1881, 596, 597. — (6) JB. f. 1858, 456. — (7) Ann. Chem. **211**, 214. — (8) JB. f. 1880, 704.

Die alkoholische Lösung der *Dibromfurilsäure* selbst färbt sich beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure fuchsinroth; Furilsäure zeigt diese Farbenreaction nicht. — Das *Benzfuroïn*, C_6H_5-CH(OH)-CO-C_4H_3O oder C_6H_5-CO-CH(OH)-C_4H_3O, wird in alkalischer Lösung durch atmosphärischen Sauerstoff wesentlich zu Benzoësäure, durch Salpetersäure oder Chromsäure zu Bittermandelöl oxydirt; durch schwach alkalische Kupferlösung dagegen wird es in *Benzfuril*, $C_{12}H_8O_3$, übergeführt, eine unzersetzt flüchtige Verbindung, welche bei 41° schmilzt, in feinen gelben Nadeln krystallisirt und die im Uebrigen grofse Aehnlichkeit mit Furil zeigt. Mit Brom vereinigt sie sich zu einem *Tetrabromid*, $C_{12}H_8O_3Br_4$, vom Schmelzpunkt 127 bis 128°, und mit Kalihydrat erwärmt verwandelt sie sich in *Benzfurilsäure*, $C_{12}H_{10}O_4$, welche aus Wasser in farblosen kurzen Prismen krystallisirt, gegen 108° sich bräunt und die von concentrirter Schwefelsäure mit blutrother oder violettrother Farbe aufgenommen wird. Die geschmolzene Säure zeigt letztere Farbenerscheinung; nach einiger Zeit geht die Färbung in blauviolett über.

Nach J. Petraczek (1) entsteht *Aethylaldoxim*, C_2H_5NO, wenn zu einer wässerigen Lösung von salzs. *Hydroxylamin* zuerst die äquivalente Menge Soda, und dann, in geringem Ueberschusse und unter Abkühlung, Aldehyd in wässeriger Lösung hinzugesetzt wird : $C_2H_4O + NH_3O = C_2H_5NO + H_2O$. Das Aethylaldoxim wird der Lösung nach 12 Stunden durch Aether entzogen; es siedet bei 114 bis 115° und reagirt auf Acetylchlorid und auf Natronlauge unter lebhafter Erwärmung. Beim Kochen mit Säuren scheint es Wasser aufzunehmen und in seine Generatoren zu zerfallen. — *Propylaldoxim*, C_3H_7NO, siedet bei 130 bis 132°; es ist nicht in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar. — *Isobutylaldoxim*, C_4H_9NO, siedet bei 139°. — *Benzaldoxim*, C_7H_7NO, siedet unter Zersetzung über 200° und geht hierbei wie es scheint in eine *isomere* Verbindung über; dieses feste Benzaldoxim bildet benzoësäure-ähnliche Krystalle, die in

(1) Ber. 1882, 2783.

Wasser wenig, in Alkohol und in Aether leicht löslich sind und bei 161,5° schmelzen. Bei längerem Kochen mit Salzsäure wird es unter Bildung von Hydroxylamin zersetzt.

Aldehyde der aromatischen Reihe.

C. Paal (1) liefs bei Gegenwart von Zinkstaub *Acetylchlorid* auf eine ätherische Lösung von *Benzaldehyd* einwirken und erhielt eine Substanz von der Zusammensetzung $C_9H_8O_2$, welche aus sehr verdünntem Alkohol in weifsen Nadelbüscheln krystallisirt. Sie schmilzt bei 125 bis 128° und giebt bei der Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor Dibenzyl, bei der Destillation über Zinkstaub Stilben. — Aus *Acetylchlorid* und *Acetaldehyd* wurde auf gleiche Weise eine Verbindung $C_4H_6O_2$ gewonnen; *Valerylchlorid* scheint sich ähnlich wie Acetylchlorid gegen Aldehyde zu verhalten.

H. Voswinkel (2) stellte einige *Derivate* des *Salicylaldehyds* dar. Durch Behandeln desselben mit *Chloroform* und Natronlauge wurden *α-* und *β-Oxyisophtalaldehyd* gewonnen, von denen der erstere auf die gleiche Weise auch aus *p-Oxybenzaldehyd* erhalten werden kann. *α-Oxyisophtalaldehyd*, $C_6H_3(OH)_{[1]}(CHO)_{2[2,4]}$, ist in Ligroïn sehr schwer löslich und wird auch von Alkohol und heifsem Wasser nur schwierig aufgenommen; in Chloroform und in Aether löst er sich leicht. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenvitriol rothviolett, durch Alkalien schwach gelb gefärbt. In der ammoniakalischen Lösung erzeugt Bleiacetat eine gelbe, Kupfersulfat eine hellgrüne, Chlorcalcium eine weifse Fällung. Aus heifsem Wasser krystallisirt der Aldehyd in langen weifsen Nadeln, die bei 108° schmelzen. — *β-Oxyisophtalaldehyd*, $C_6H_3(OH)_{[1]}(CHO)_{(2)[2,6]}$, ist in Ligroïn leicht löslich und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser in

(1) Ber. 1882, 1818. — (2) Ber. 1882, 2021.

sternförmig gruppirten Nadeln erhalten, die bei 88° schmelzen. Seine wässerige Lösung färbt sich auf Zusatz von Alkali intensiv gelb, von Eisenchlorid rothviolett. In der ammoniakalischen Lösung bringen Baryumchlorid, Calciumchlorid und Magnesiumsulfat gelblichweifse Niederschläge hervor; Kupfersulfat erzeugt eine hellgrüne Fällung. — Bei weiterer Behandlung dieser Aldehyde mit Chloroform und Alkali bleiben dieselben unverändert. — *Methylsalicylaldehyd*, $C_6H_4(OCH_3)(CHO)$ (1), bildet sich schon bei 6- bis 8 stündigem Erhitzen von Jodmethyl, Methylalkohol und Salicylaldehyd auf dem Wasserbade. Giebt man zu einer ätherischen Lösung desselben (1 Mol.) Cyankalium (1 Mol.) und Salzsäure (1 Mol.) in concentrirter wässeriger Lösung, so entsteht *o-Methoxymandelsäurenitril*, $C_6H_4(OCH_3)CH(OH)CN$, welches beim Verdunsten des Aethers in Form röthlich gefärbter Krystallkrusten zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren wird es farblos; es schmilzt bei 71° und ist in Wasser nicht, in den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Bei den Versuchen zur Verseifung des Nitrils wurde immer eine grofse Menge desselben in rothe Harze verwandelt. Durch 6- bis 7 stündiges Erhitzen auf 60 bis 70° mit 10 procentigem alkoholischem Ammoniak geht das Nitril in *o-Methoxyphenylimidoëssigsäurenitril*, $[C_6H_4(OCH_3)-CH(CN)-]_2NH$, über, welches aus Chloroform und Alkohol in Täfelchen vom Schmelzpunkt 123° krystallisirt. Nach einiger Zeit erleidet dieses Imidonitril eine spontane Veränderung, die sich am erhöhten Schmelzpunkt erkennen läfst. — Behandelt man das ursprüngliche Nitril, anstatt mit Ammoniak, mit Anilin, so entsteht *o-Methoxyphenylanilidoessigsäurenitril*, $C_6H_4(OCH_3)CH(NHC_6H_5)CN$, eine aus verdünntem Alkohol in sechsseitigen Tafeln vom Schmelzpunkt 61° krystallisirende Verbindung. Auch aus ihm konnte die entsprechende Säure nicht dargestellt werden. — *Nitromethylsalicylaldehyd*, $C_6H_3(OCH_3)(CHO)NO_2$, krystallisirt aus Wasser in weifsen, bei 88° schmelzenden Nadeln; er bildet sich beim Lösen von Methylsalicylaldehyd in rauchender Salpetersäure.

(1) JB. f. 1867, 484.

F. Tiemann und R. Ludwig (1) gewinnen *m-Oxybenzaldehyd* aus m-Nitrobenzaldehyd durch Reduction und Diazotirung. Der als Zwischenproduct entstehende *m-Amidobenzaldehyd*, welcher indeſs nicht rein dargestellt zu werden braucht, ist eine gelbe, amorphe, in Säuren und in Aether leicht lösliche Substanz, die ein sehr schwer lösliches *Chloroplatinat* liefert. Beim Behandeln seiner Zinnchlorid enthaltenden Lösung mit Natriumnitrit bildet sich ein Doppelsalz von der Formel $SnCl_4 . 2 C_6H_4(OH)N_2Cl$, welches sich auf Zusatz starker Salzsäure krystallisirt ausscheidet. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist dieses Salz unlöslich; bei gelindem Erwärmen mit Wasser zersetzt es sich unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung von *m-Oxybenzaldehyd.* Der letztere, $C_6H_4(OH)CHO$, löst sich ziemlich leicht in heiſsem Wasser und krystallisirt daraus in weiſsen, bei 104° schmelzenden Nadeln. In Alkohol, Aether und Benzol ist er leicht löslich; in Ligroïn löst er sich nicht. Durch Eisenchlorid wird seine wässerige Lösung schwach violett gefärbt, durch Bleiacetat gefällt. Mit Natriumdisulfit geht der Aldehyd eine Verbindung ein, die sich in Wasser leicht auflöst. *Acet-m-oxybenzaldehyd* (aus dem Kalisalz des Aldehyds dargestellt), $C_6H_4(O-C_2H_3O)CHO$, ist ein farbloses, bei 263° destillirendes Oel, welches mit Natriumdisulfit eine schwer lösliche Verbindung giebt. — *Essigsäureacet m-oxybenzaldehyd*, $C_6H_4(OC_2H_3O)CH(OC_2H_3O)_2$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden weiſsen Blättchen vom Schmelzpunkt 76°; er löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. — *Methyl-m-oxybenzaldehyd*, $C_6H_4(OCH_3)CHO$, siedet bei 230°; die Natriumdisulfitverbindung ist schwer löslich. — *Acet-m-cumarsäure*, $C_6H_4(OC_2H_3O)-CH=CH-CO_2H$ (2), krystallisirt aus heiſsem Wasser in weiſsen, bei 151° schmelzenden Nadeln, die sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, nicht in Ligroïn lösen. Die Lösung des Ammoniaksalzes dieser Säure giebt mit Zinksulfat einen

(1) Ber. 1882, 2043, 3052; vgl. diesen JB. S. 749, 750 und ferner Deutsch. Reichspatent 18016 und Zusatzpatent F. 1308. — (2) Durch Erhitzen im Kolben von 1 Thl. m-Oxybenzaldehyd, 7 Thln. wasserfreiem Natriumacetat und 5 Thln. Essigsäureanhydrid während 5 Stunden dargestellt.

krystallinischen weifsen, mit Kupfersulfat einen weifsgrünen, mit Silbernitrat und mit Bleiacetat einen weifsen Niederschlag; aus heifsem Wasser krystallisirt das Silbersalz in sternförmig angeordneten Nadeln. — *m-Cumarsäure*, $C_6H_4(OH)C_2H_2CO_2H$, krystallisirt aus Wasser in starken weifsen Prismen vom Schmelzpunkt 191°. Sie löst sich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether leicht; die hellgelbe Farbe der Lösung in concentrirter Schwefelsäure geht in der Hitze in dunkles Roth über. In der Lösung ihres Ammoniaksalzes erzeugen Bleiacetat, Silbernitrat und Zinksulfat weifse Niederschläge; das Kupfersalz besteht aus einer hellgrünen Fällung. Die m-Cumarsäure läfst sich auch leicht aus *salpeters. m-Diazozimmtsäure* erhalten, welch' letztere sich leicht aus *salpeters. m-Amidozimmtsäure* gewinnen läfst. — *Hydro-m-cumarsäure*, $C_6H_4(OH)C_2H_4CO_2H$, bildet sich bei der Reduction der m-Cumarsäure mit Natriumamalgam. Sie krystallisirt aus Aether in langen Nadeln, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroïn, leicht löslich und schmilzt bei 111° (1). — *Methyl-m-cumarsäure*, $C_6H_4(OCH_3)C_2H_2CO_2H$, krystallisirt aus Wasser in weifsen, bei 115° schmelzenden Nadeln. — *Methyl-m-hydrocumarsäure*, $C_6H_4(OCH_3)C_2H_4CO_2H$, aus der vorigen Säure durch Natriumamalgam dargestellt, schmilzt bei 51° und zeichnet sich durch grofse Löslichkeit aus. — Die Zink-, Blei-, Silber und Kupfersalze der drei zuletzt genannten Säuren werden als schwer lösliche, zum Theil krystallinische Niederschläge erhalten. — Beim Nitriren von m-Oxybenzaldehyd mit Salpetersäure (5 Thle. vom spec. Gewicht 1,48 unter Kühlung, oder 10 Thle. vom spec. Gewicht 1,1 unter Erwärmen) bilden sich zwei Nitro-m-oxybenzaldehyde (2). *α-Mononitro-m-oxybenzaldehyd*, $C_6H_3(OH)(CHO)NO_2$, krystallisirt in gelben Blättchen, welche bei 128° schmelzen und in kaltem Wasser und in Ligroïn schwer löslich sind, von Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht aufgenommen werden. Mit

(1) Vgl. J. Braunstein, Inaug. Diss. Zürich 1876. — (2) Zur Trennung derselben löst man das Nitrirungsproduct in der gerade hinreichenden Menge heifsen Wassers; beim Erkalten bis zu 50° scheidet sich fast reine α-Verbindung ab; die späteren Krystallisationen behandelt man mit Chloroform, wobei der β-Aldehyd gröfstentheils ungelöst bleibt. Ein Gemenge von α- und β-Aldehyd schmilzt bei 138°.

Wasserdämpfen ist der Aldehyd flüchtig. Die *Methylverbindung* $C_6H_3(OCH_3)(CHO)NO_2$, krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 104 bis 105° oder 107°; den ersteren Schmelzpunkt zeigt die mit Wasserdämpfen übergetriebene Verbindung. Mit Aceton und Natronlauge giebt sie ein rothes Harz; sind ihr jedoch, wenn auch nur geringe Mengen der β-Verbindung beigemischt, so entsteht ein blauer Niederschlag; die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit ist tief roth gefärbt. Wird die Methylverbindung successive amidirt, diazotirt und hydroxylirt, so entsteht ein nach Vanillin riechendes Oel. — *β-Mononitro-m-oxybenzaldehyd* krystallisirt in Prismen vom Schmelzpunkt 166° und ist in Benzol, Ligroïn und Chloroform nur schwer löslich. *β-Mononitro-m-methyloxybenzaldehyd* besteht aus platten Nadeln vom Schmelzpunkt 82 bis 83° und wird durch Aceton und Natronlauge sehr leicht in einen blauen Farbstoff verwandelt, der alle hervorragenden Eigenschaften des Indigos besitzt und vielleicht *Methoxylindigo* ist. Hiernach glauben Tiemann und Ludwig, daſs in der β-Verbindung die Nitrogruppe zu der Aldehydgruppe in der Orthobeziehung stehe. — Nitrirt man *Methyl-m-oxybenzaldehyd* mit Kaliumnitrat und Schwefelsäure bei einer 20° nicht überschreitenden Temperatur, so entstehen zwei *Dinitromethyl-m-oxybenzaldehyde*. Der *α-Aldehyd*, $C_6H_2(OCH_3)(CHO)(NO_2)_2$, schmilzt bei 110°, krystallisirt aus Wasser in weiſsen Nadeln und wird von Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht, von Ligroïn sehr schwer gelöst; die *β-Verbindung* vom Schmelzpunkt 155°, löst sich fast nicht in Wasser und ist auch in den übrigen Lösungsmitteln schwerer wie der α-Aldehyd löslich.

S. Gabriel (1) hat durch Oxydation von *Nitrosomethyl-o-amidobenzol* (2), $C_6H_4(NH_2)(CH_2NO)$ (1,5 Thle. in verdünnter warmer Salzsäure), mit Eisenchlorid (1,2 Thle. Eisen in 1200 ccm) neben Salicylaldehyd, der schon aus der sauren Flüssigkeit überdestillirt, *o-Amidobenzaldehyd*, $C_6H_4NH_2CHO$, erhalten. Letzterer geht erst über, wenn die Flüssigkeit alkalisch gemacht worden ist. Er schmilzt schon bei Handwärme, besitzt einen eigen-

(1) Ber. 1882, 2004. — (2) JB. f. 1881, 784.

thümlichen Geruch und verwandelt sich leicht, besonders durch Erwärmen, in eine gelbe amorphe, geruchlose Substanz. Diese geht beim Erhitzen mit Salzsäure in ein rothgelbes Harz über; sie schmilzt bei 100° noch nicht, löst sich, wie die isomere Verbindung, in Alkohol und Aether und hinterbleibt beim Verdunsten dieser Lösungen als amorphe harte Masse.

P. Friedländer und R. Henriques (1) haben gefunden, dafs bei der Reduction von *o-Mononitrobenzaldehyd* (2), je nach den Mitteln die man dazu gebraucht, verschiedene Producte entstehen. *Anthranil*, $C_7H_5NO = C_6H_4[-CO-NH-]$ oder $C_6H_4[-C(OH)=N-]$, bildet sich, wenn mit Zink und Ammoniak, mit Zinnchlorür oder mit Zinn und Eisessig; *o-Amidobenzylalkohol*, $C_6H_4(NH_2)CH_2OH$, oder ein condensirter *Amidobenzaldehyd*, wenn mit Zink und Salzsäure reducirt wird; bei sehr heftiger Reduction und auch bei Anwendung von Schwefelammonium erhält man nur amorphe Substanzen. — *Anthranil* geht bei der Destillation der durch Soda neutralisirten Reductionsflüssigkeiten mit den Wasserdämpfen über. Es ist ein farbloses, leicht bewegliches Oel eigenthümlichen Geruchs und wird bei — 18° noch nicht fest; an Luft und Licht färbt es sich braun; bei 210 bis 215° siedet es unter theilweiser Zersetzung. Von Wasser wird es nur in geringer Menge, von den anderen gewöhnlich gebrauchten Lösungsmitteln dagegen sehr leicht aufgenommen. Es besitzt nur schwach basische Eigenschaften; die meisten seiner Salze sind sehr leicht zersetzlich. Sehr charakteristisch ist seine Verbindung mit *Quecksilberchlorid*, $C_7H_5NO, HgCl_2$, welche bei 174° unter Zersetzung schmilzt; sie löst sich sehr schwer und diese Eigenschaft ermöglicht eine quantitative Bestimmung des Anthranils sowohl wie des o-Nitrobenzaldehyds, da letzterer durch Zinn und Eisessig quantitativ in jenes übergeht. Auf diese Weise wurde die Menge des o-Nitrobenzaldehyds in den flüssigen Theilen nitrirten Benzaldehyds zu 10 bis 12 Proc. (wohl von dem Gewichte des Bittermandelöls? *K.*) bestimmt. Durch Wasser und noch schneller durch Chlorkaliumlösung wird die

(1) Ber. 1882, 2105. — (2) JB. f. 1881, 601.

Doppelverbindung zersetzt. Eisenvitriol ruft selbst in sehr verdünnten wässerigen Anthranillösungen einen gelbbraunen krystallinischen Niederschlag hervor. *Anthranilchlorzink* und *-chlorcalcium* sind in Wasser leicht löslich. — Alkalien führen das Anthranil leicht in Anthranilsäure über; das Gleiche bewirkt Ammoniak bei 120°; dagegen ist Wasser auch bei 130° ohne Wirkung. Essigsäureanhydrid veranlafst die Bildung von *Acetylanthranilsäure* (1), $C_6H_4(NHC_2H_3O)CO_2H$. Halogene, Jodmethyl und salpetrige Säure lieferten bei Einwirkung auf Anthranil keine krystallisirten Producte; durch fortgesetzte Reduction mit Zink und Salzsäure entstehen aus dem Anthranil o-Amidobenzylalkohol und condensirter *o-Amidobenzaldehyd*, welcher letztere — hellgelb gefärbt und amorph — aus seiner gelben salzsauren Lösung durch Wasser oder Natriumacetat in Flocken abgeschieden wird. — *o-Amidobenzylalkohol* schmilzt bei 82°, riecht schwach anilinähnlich und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Er löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht, mit Ausnahme von Ligroïn, in welchem er unlöslich ist. Die Salze dieser Verbindung krystallisiren und sind leicht löslich.

P. Friedländer (2) fand, dafs *o-Amidobenzaldehyd*, $C_6H_4NH_2(CHO)$, sich durch Reduction von *o-Nitrobenzaldehyd* oder von *Anthranil* (Seite 749) mit Eisenvitriol und Ammoniak darstellen läfst. Bei unzureichender Menge von Eisenvitriol bildet sich aus dem Nitrobenzaldehyd Anthranil. Zur Gewinnung des Amidoaldehyds destillirt man die Flüssigkeiten im Dampfstrom und zieht die Destillate entweder mit Aether aus oder sättigt sie mit Kochsalz, wonach sich die Amidoverbindung abscheidet. Sie krystallisirt aus Wasser in silberglänzenden weifsen Blättchen und schmilzt bei 39 bis 40° zu einer gelben Flüssigkeit. Bei höherer Temperatur destillirt sie zum Theil unzersetzt, zum Theil verwandelt sie sich in ein dunkelgelbes Harz. In Ligroïn löst sich Amidobenzaldehyd nicht, in Wasser nur wenig, in den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht. Er verbindet sich mit Natriumdisulfit zu einem in Blättchen krystallisirenden

(1) o-Acetamidobenzoësäure, JB. f. 1880, 842; f. 1881, 501. — (2) Ber. 1882, 2572.

Doppelsalz und reducirt Silbernitratlösung. Schweflige Säure wirkt condensirend auf ihn ein; durch Natriumnitrit und Essigsäure läfst sich leicht *Salicylaldehyd* aus ihm erhalten. — *Acetyl-o-amidobenzaldehyd*, $C_6H_4(NHC_2H_3O)CHO$, löst sich leicht in Natriumdisulfit und den gebräuchlichen Lösungsmitteln und krystallisirt aus Wasser in langen weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 70 bis 71°. Bei längerem Erhitzen des Amidoaldehyds mit Essigsäureanhydrid entsteht ein bei 240° schmelzendes Condensationsproduct. — *Salze* des Amidoaldehyds, der unter dem Einflufs von Säuren sich leicht in ein Harz verwandelt, konnten nicht isolirt werden. — Erhitzt man Amidobenzaldehyd und Acetaldehyd mit etwas Natronlauge auf 40 bis 50°, säuert dann mit Schwefelsäure an, verjagt den überschüssigen Acetaldehyd und macht wiederum mit Natron alkalisch, so entwickelt sich ein intensiver Geruch nach Chinolin.

G. Kauffmann (1) gewann *β-Naphtolaldehyd*, $C_{10}H_6(OH)CHO$, durch mehrstündiges Erhitzen von 4 Thln. β-Naphtol, 6 Thln. Natron, 25 Thln. Wasser und 5 bis 6 Thln. Chloroform. Die dadurch erhaltene schuppig-krystallinische Masse wurde erst mit warmem Wasser, dann mit Salzsäure gewaschen und endlich mit Petroläther ausgezogen. Von diesem wird der Naphtolaldehyd und eine Substanz aufgenommen, welche aus Aetheralkohol in feinen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 144° krystallisirt. Der Aldehyd läfst sich von ihr durch Natronlauge, in welcher nur er sich löst, trennen; durch Destillation im Dampfstrom wird er gereinigt. β-Naphtolaldehyd ist in Wasser fast unlöslich, krystallisirt aus Alkohol und Aether in fast farblosen Prismen und schmilzt bei 76°. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid braun gefärbt; ammoniakalisches Silber wird unter Spiegelbildung durch ihn reducirt. In Alkalien löst sich der Aldehyd leicht; die *Natriumverbindung*, $C_{10}H_6(ONa)CHO$, besteht aus gelben, in feuchtem Zustand schnell braun werdenden Blättchen. Versuche, den Aldehyd mit Silberoxyd oder Chromsäure oder Chamäleon zu oxydiren, führten nicht zu der ent-

(1) Ber. 1882, 805.

sprechenden *Oxynaphtoësäure*, da diese beim Erhitzen mit Wasser in Kohlensäure und β-Naphtol zerfällt. Diese Säure entsteht jedoch, neben Wasserstoff, β-Naphtol und einem Dinaphtol, bei vorsichtigem Verschmelzen des Aldehyds mit 6 Thln. Aetzkali; von dem Dinaphtol kann sie durch Sodalösung getrennt werden. *β-Oxynaphtoësäure* (1) *(Naphtolcarbonsäure)*, $C_{10}H_6(OH)CO_2H$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 150°; in Wasser ist sie sehr schwer löslich; ihre alkoholische Lösung färbt sich durch Eisenchlorid blau. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_6(OH)CO_2Ag$, und ebenso das Blei- und Barytsalz, besteht aus einem weifsen amorphen Niederschlage. — Das *Dinaphtol* (siehe oben) (2), $C_{20}H_{12}(OH)_2$, ist in Wasser fast unlöslich und krystallisirt aus Alkohol in feinen seideglänzenden Nadeln, die bei 195° schmelzen. Es ist in Aetzalkalien leicht, in kohlensauren Alkalien nicht löslich; durch Eisenchlorid wird es nicht gefärbt.

Nach C. Etti (3) verbinden sich *Vanillin* (1 Thl.) und *Pyrogallol* (1,67 Thle.) in alkoholischer Lösung (20 Vol.-Thle 96 procentigen Weingeist's) bei Gegenwart von Salzsäure (50 Vol.-Thle.) zu *Pyrogallovanilleïn*: $C_8H_8O_3 + 2C_6H_6O_3 = C_{20}H_{18}O_8 + H_2O$. Es ist dieses eine in Wasser unlösliche, farblose Krystalle bildende Verbindung, welche schon durch sehr geringe Spuren von Salzsäure blau gefärbt wird. Bei längerem Verweilen über Schwefelsäure, schneller bei 100 bis 110° verliert dieses Vanilleïn Wasser und geht in ein Anhydrid $C_{40}H_{34}O_{15} = 2(C_{20}H_{18}O_8) - H_2O$ über. — *Phloroglucinvanilleïn*, $C_{20}H_{18}O_8$, aus *Phloroglucin* und *Vanillin* dargestellt, besteht aus gelblichweifsen Krystallen, löst sich, wie auch die vorige Verbindung, schwer in Aether und verwandelt sich noch leichter wie diese in ein Anhydrid $C_{40}H_{34}O_{15}$. Durch Salzsäure wird dieses Vanilleïn roth gefärbt. — Beim Zusammenreiben von *Vanillin* und *Resorcin* mit Salzsäure entsteht eine intensive blauviolette Färbung.

(1) Vgl. JB. f. 1873, 641; f. 1877, 801, 863. — (2) Vgl. JB. f. 1874, 490. — (3) Monatsh. f. Chem. 1882, 637; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **86**, 557.

E. Burcker (1) fand, dafs beim Vermischen verdünnter Chloroformlösungen von *Phenylpropylketon* $C_6H_5COC_3H_7$ und *Chlorchromsäure* sich ein braunes Pulver von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O . 2 CrO_2Cl_2$ abscheidet, welches durch Wasser unter Bildung von *Benzoylpropylaldehyd*, $C_6H_5COC_2H_4CHO$, zerlegt wird: $C_6H_5COC_3H_7 . 2 CrO_2Cl_2 + H_2O = 4 HCl + Cr_2O_4 + C_6H_5COC_3H_5O$. Ueberdiefs ist zur Darstellung dieses Aldehydketons keineswegs nöthig, die zuerst entstehende Chromylchloridverbindung zu isoliren; nach beendeter Umsetzung kann man das Chloroformgemisch in eine hinreichend grofse Menge Wasser giefsen und braucht dann nur, um das Aldehydketon zu gewinnen, die Chloroformschicht der Destillation zu unterwerfen. Der Benzoylpropylaldehyd ist ein gelbliches Oel, welches bei 235° siedet und bei einer wenig höheren Temperatur sich zersetzt. Er riecht angenehm, schmeckt brennend scharf, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und ist in Wasser unlöslich. Silbernitrat wird durch ihn reducirt; doch verbindet er sich nicht mit Disulfiten. Der Sauerstoff der Luft und Silberoxyd oxydiren den Ketonaldehyd leicht zu *Benzoylpropionsäure*, $C_6H_5COC_2H_4CO_2H$; energischere Oxydationsmittel bewirken die Bildung von Benzoë- und Propionsäure. Bei der Reduction mit Natriumamalgam liefert der Ketonaldehyd ein *Glycol* von der Zusammensetzung $C_6H_5-CH(OH)-C_2H_4-CH_2(OH)$, eine gelbliche dicke Flüssigkeit, aus der durch Chloracetyl ein krystallisirendes *Diacetat*, $C_6H_5-CH(OC_2H_3O)-C_2H_4-CH_2(OC_2H_3O)$, gewonnen werden kann. Bei der Oxydation des Glycols mit Chromsäure wird Benzoylpropylketon regenerirt.

Ketone.

Nach G. Wagner (2) ist die einzige Beobachtung, auf welche Popow Sein Gesetz über die *Oxydation* der *Ketone* (3)

(1) Compt. rend. **94**, 220. — (2) Ber. 1882, 1194 (Ausz.); Bull. soc. chim. [2] **38**, 264 (Corresp.). — (3) JB. f. 1871, 523; f. 1872, 453; f. 1873, 495; f. 1875, 493.

gründete, eine falsche; bei der Oxydation von *Aethylpropylketon* bildet sich keine Propion-, sondern Butter- und Essigsäure. Ebensowenig nach dem Popow'schen Gesetze verläuft die Oxydation von *Aethylisobutylketon*, aus welchem Isovalerian- und Essigsäure entstehen.

Nach E. Louise (1) reagirt wasserfreies *Aluminiumchlorid* sehr lebhaft auf *Aceton*, indem sich, neben chlorhaltigen, wenig beständigen Verbindungen, *Mesityloxyd*, $C_6H_{10}O$, und festes *Phoron*, $C_9H_{10}O$, bilden. In ähnlicher Weise wirkt *Aluminiumnatriumchlorid* auf *Aceton*.

Nach Beilstein und Wigand (2) reagiren *Aceton* und *Acetylchlorid* beim Erhitzen unter Bildung von *Mesityloxyd* aufeinander. — Bei Einwirkung von *Silberoxyd* und Wasser auf *Aethylenbromid* entstehen *Aldehyd* und Essigsäure.

A. Pinner (3) setzte Seine Untersuchungen über die *Condensationsproducte* des *Acetons* (4) fort und kam zu dem Schlusse, daſs bei der Einwirkung von Cyankalium auf das durch Salzsäure condensirte Aceton nur die folgenden drei Verbindungen entstehen : 1) *Mesitonsäure*, $C_7H_{12}O_3 = (CH_3)_2=C=CH-C\equiv[-OH, -CH_3, -CO_2H]$, 2) *Mesitylsäure*, $C_8H_{13}NO_3 . H_2O = (CH_3)_2=C=[-CH_2-, -CO-NH-]=C=[-CH_3, -CO_2H] . H_2O$, und 3) das *Cyanid* $C_{11}H_{18}N_2O_2$, aus welchem die *Phoronsäure* $C_{11}H_{18}O_5$ gewonnen werden kann. Bei Anwendung von alkoholischem Cyankalium bilden sich auch *Mesitylsäureamid*, $C_{18}H_4N_2O_2$ (in Wasser leicht lösliche Warzen vom Schmelzpunkt 222°) und *Mesitylsäure-Aethyläther*, welcher sich durch Ammoniak in das Amid überführen läſst. — *Mesitonsäure-Aethyläther*, $C_7H_{11}O_3(C_2H_5)$, siedet bei 210°, *Acetylmesitonsäure-Aethyläther*, $C_7H_{10}O_3(C_2H_5)(C_2H_3O)$, bei 205 bis 207°. — Bei der Destillation von unreiner Mesitonsäure entsteht ein *Mesitonsäurelacton*, $(CH_3)_2=C=CH-C\equiv[-CH_3, -CO-O-]$, welches bei 24° schmilzt und bei 167° siedet. Die Existenz dieser und der vorigen Verbindung veranlaſsten Pinner, die Mesitonsäure als eine Hydroxysäure aufzufassen. Das Lacton geht

(1) Compt. rend. **95**, 602. — (2) Bull. soc. chim. [2] **38**, 167 (Corresp.). — (3) Ber. 1882, 576. — (4) JB. f. 1881, 608.

beim Kochen mit Kalihydrat wieder in die Mesitonsäure über; beide Substanzen geben mit Brom noch nicht untersuchte Additions- und Substitutionsproducte. — *Mesitylsäure* liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung als Hauptproduct die bereits früher (1) beschriebene Verbindung $C_6H_9NO_2$, welche nach Pinner *Dimethylbernsteinsäureïmid*, $(CH_3)_2=C=[-CH_2-, -CO-NH-]=CO$, ist; aufserdem entstehen Essigsäure, Isobuttersäure und *dimethylmalonamins. Kalium*, $C_5H_8KNO_3 + 2H_2O = (CH_3)_2=C=[-CO_2K, -CONH_2] + 2H_2O$, welches in glänzenden, leicht löslichen Prismen krystallisirt. Dieses Salz wird bei 100° wasserfrei und zersetzt sich beim Erhitzen mit Kalilauge unter Bildung von Ammoniak und von *dimethylmalons. Kalium*. Die entsprechende *Dimethylmalonsäure* ist mit der aus Bromisobuttersäureäther dargestellten identisch (2). — Das Dimethylbernsteinsäureimid besitzt schwach saure Eigenschaften; seine *Kaliumverbindung*, $C_6H_8KNO_2 . 2^1/_2H_2O$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen langgestreckten, durchsichtigen Prismen; es verliert bei 100° 1 Mol. Wasser und wird bei 135 bis 140° wasserfrei. Beim Erhitzen mit Kalilauge spaltet sich das Imid sehr leicht, unter Wasseraufnahme, in Ammoniak und asymmetrische *Dimethylbernsteinsäure*, $(CH_3)_2=C=[-CH_2-CO_2H, -CO_2H]$; dieselbe schmilzt bei 140° und geht bei circa 190° in ihr Anhydrid über; sie krystallisirt in glänzenden, durchsichtigen, kurzen, dicken Prismen und ist in Wasser, Weingeist, Aether und Benzol leicht löslich. — Bei halbstündigem Erhitzen von *Mesitylsäure* mit concentrirter Schwefelsäure (4 Thle.) auf 150° entsteht unter Entwicklung von schwefliger Säure *Mesitonsäure*; die nämliche Säure scheint sich auch zu bilden, wenn alkoholisches Cyankalium auf mit Salzsäure behandeltes *Mesityloxyd* einwirkt. — *Phoronsäure*, $C_{11}H_{18}O_5$, wird nur von stark alkalischer, siedender Kaliumpermanganatlösung angegriffen und als Hauptproduct wird aus ihr eine in Wasser leicht lösliche, bei 190° unter Verflüchtigung schmelzende *Säure* $C_5H_8O_4$ gewonnen, deren schön krystallisi-

(1) JB. f. 1881, 610. — (2) JB. f. 1873, 579.

rendem, schwer löslichem *Silbersalze* die Formel $C_5H_6Ag_2O_4$ zukommt.

Derselbe (1) hat ferner nachgewiesen, dafs das *Mesityloxyd*, $(CH_3)_2C{=}CH{-}CO{-}CH_3$, durch Kaliumpermanganat in neutraler Lösung und bei niederer Temperatur zu *Oxyisobuttersäure* $C_4H_8O_3$ (Schmelzpunkt 79°) und Essigsäure oxydirt wird, und dafs aus dem *Phoron* $(CH_3)_2{=}C{=}CH{-}CO{-}CH{=}C{=}(CH_3)_2$ unter den gleichen Bedingungen Kohlensäure, Oxalsäure, Aceton und Spuren von Essigsäure entstehen. Aufserdem machte Pinner die Beobachtung, dafs sowohl Mesityloxyd — entgegen Fittig's (2) Angabe — als auch Phoron sich nach und nach mit Natriumdisulfit verbinden; ersteres zu *isobutylmethylketonsulfos. Natrium*, $(CH_3)_2{=}C(SO_3Na){-}CH_2{-}COCH_3 \,.\, H_2O$ (Schmelzpunkt 95°), letzteres *diisobutylketondisulfos. Natrium*, $(CH_3)_2{=}C(SO_3Na){-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}C(SO_3Na)(CH_3)_2 \,.\, 2^1/_2 H_2O$. — Aus *„Rückständen von der Phorondarstellung“* der Kahlbaum'schen Fabrik (Siedepunkt 220 bis über 350°) konnte Pinner ein bei 251 bis 252° siedendes Oel von der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O$ isoliren, dem Er den Namen *Xyliton* gegeben hat. Die bei 310 bis 320° siedenden Theile haben eine Zusammensetzung, welche annähernd durch die Formel $C_6H_{10}O$ ausgedrückt wird (gefunden 74,4 Proc. C, 10,28 Proc. H). In dem sogenannten *„Holzöl“* fand sich die bereits von Claisen (3) beschriebene Verbindung C_5H_8O; sie verbindet sich leicht mit Natriumdisulfit.

V. Meyer und A. Janny (4) gewannen durch Behandeln von *Aceton* oder dessen Substitutionsproducten mit *Hydroxylamin* eigenthümliche stickstoffhaltige Verbindungen, welche von Ihnen als *Acetoxime* bezeichnet werden. *Acetoxim* selbst, $C_3H_7NO = CH_3C(NHO)CH_3$, besteht aus blendend weifsen harten, äufserst leicht flüchtigen Prismen, welche bei 59 bis 60° schmelzen; es destillirt unzersetzt bei 134,8° (Quecksilber ganz im Dampf; 728 mm Druck), löst sich leicht in Wasser, Alko-

(1) Ber. 1882, 586. — (2) JB. f. 1859, 343. — (3) JB. f. 1874, 491, 530; f. 1876, 499. — (4) Ber. 1882, 1164, 1324.

hol, Aether und Petroleumäther und besitzt einen Geruch, der an den des Chlorals erinnert. Acetoxim reagirt neutral; von Aether wird es nur neutralen, nicht aber sauren oder alkalischen wässerigen Lösungen entzogen. Zu seiner Darstellung vermischt man Hydroxylaminlösungen (salzs. Hydroxylamin, mit der äquivalenten Menge 10 procentiger Sodalösung versetzt) mit Aceton und entzieht es dem Gemenge, sobald der Acetongeruch verschwunden ist, mit Aether. Die Dampfdichte des Acetoxims entspricht der angeführten Formel. — Aus *Dichloraceton*, $CH_3COCHCl_2$ (1) und aus *Nitrosoaceton* (2) entstand durch Hydroxylamin *Acetoximsäure*, $C_3H_6N_2O_2$, welche der angesäuerten Lösung durch Aether entzogen wird. Sie krystallisirt aus Alkohol in durchsichtigen kleinen Prismen, aus Wasser in blumenkohlförmigen Warzen vom Schmelzpunkt 153°; in kaltem Wasser ist sie schwer, in Alkohol, Aether und lauwarmem Wasser leicht löslich. Ihr *Silbersalz*, $C_3H_5AgN_2O_2$, ist ein weifser Niederschlag. Durch concentrirte Salzsäure wird Acetoximsäure unter Bildung von Hydroxylamin angegriffen. Als die wahrscheinlichste Constitutionsformel für Acetoximsäure betrachten Meyer und Janny die nachstehende : $CH_3CH(NO)CH_2NO$, — Eine weitere Anzahl von Acetoximen beschrieb A. Janny (3). Nach Ihm erfolgt die Einwirkung des Hydroxylamins bei allen ketonartigen Körpern glatt und quantitativ in der Kälte und in wässeriger Lösung. — *Aethylmethylacetoxim*, $CH_3CH_2C(NHO)CH_3$, siedet bei 152 bis 153° (corrigirt) und besitzt bei 24° das spec. Gewicht 0,9195 (auf Wasser der gleichen Temperatur bezogen). In einer Mischung von Eis und Kochsalz erstarrt es nicht; es löst sich in etwa dem zehnfachen Volum Wasser, giebt mit concentrirter Natronlauge einen krystallinischen, aus einem Natriumsalz bestehenden Niederschlag und wird von Salzsäure sehr leicht zersetzt. — *Methylpseudobutylacetoxim*, $CH_3C(NOH)C(CH_3)_3$, wurde aus Pinakolin und Hydroxylamin dargestellt;

(1) JB. f. 1877, 690; die *Darstellung* des *Dichloracetons* gelingt leicht durch 4- bis 5-stündiges Kochen von Dichloracetessigäther mit Salzsäure. — (2) JB. f. 1878, 429. — (3) Ber. 1882, 2778.

um das Keton in Lösung zu halten, fügt man der Mischung etwas Alkohol zu. Dieses Acetoxim krystallisirt aus verdünntem Weingeist in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 74 bis 75°; in kaltem Wasser ist es schwer, in den anderen üblichen Lösungsmitteln leicht löslich; es sublimirt, ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig und schmeckt und riecht nach Campher. Fehling'sche Lösung wird durch dasselbe nicht reducirt. — *Methylphenylacetoxim*, $CH_3C(NOH)C_6H_5$ (aus Acetophenon und Hydroxylamin) krystallisirt in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 59°; *Diphenylacetoxim*, $C_6H_5C(NOH)C_6H_5$, schmilzt bei 139,5 bis 140°; beide sind leicht löslich; die letztere Verbindung ist gegen Salzsäure ziemlich beständig, doch erleidet sie sowohl in festem Zustande, als auch in wässeriger Lösung allmählich spontane Zersetzung. Auch aus *Acetessigäther* konnte ein Acetoxim gewonnen werden; dagegen reagiren *Glycol* und *Aethylenoxyd* unter den angegebenen Verhältnissen nicht mit Hydroxylamin, und eben so wenig *Harnstoff*, *Phenol* und *Resorcin*; *Chinon* wird durch Hydroxylamin zu *Hydrochinon* reducirt.

F. P. Treadwell und E. Steiger (1) zeigten, dafs sich *Nitrosoaceton* (2) beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 140° in Essigsäure, Ameisensäure und Ammoniak zersetzt. Das *Silbersalz* des Nitrosoacetons, $CH_3COCHAgNO$, ist ein goldgelber, schwer löslicher Niederschlag, der sich leicht dunkel färbt. Durch Reduction des Nitrosoacetons mit Zinn und Salzsäure wurde *Ketin* $C_6H_8N_2$ als leicht zersetzliche, ölige, bei 170 bis 180° siedende Base erhalten, deren *Chloroplatinat* $C_6H_8N_2$, 2 HCl, $PtCl_4$, in goldgelben, schwer löslichen Blättchen krystallisirt.

M. Ceresole (3) fand, dafs sich *Nitrosoacetessigäther* bildet, wenn frisch bereitete alkalische Lösungen von Acetessigäther mit Natriumnitrit versetzt, dann angesäuert, hierauf wiederum

(1) Ber. 1882, 1059; vgl. JB. f. 1881, 417. — (2) JB. f. 1878, 429. — (3) Ber. 1882, 1326; vgl. diesen Bericht: Wleügel, Nitrosoacetessigäther (Säuren der Fettreihe).

alkalisch gemacht und nun abermals angesäuert werden; dafs dagegen *Nitrosoaceton* entsteht, wenn man in der angegebenen Weise alkalische Acetessigätherlösungen behandelt, die bereits 24 Stunden gestanden haben. Diese Lösungen enthalten *acetessigs. Kalium* und man kann aus ihnen die entsprechende freie Säure gewinnen, wenn man sie ansäuert und mit Aether ausschüttelt; nach dem Abdestilliren des Aethers — wobei jede Ueberhitzung sorgfältig zu vermeiden ist — hinterbleibt die *Acetessigsäure*, $CH_3COCH_2CO_2H$, jedoch vermischt mit ihrem Aethyläther. Man führt dieselbe in das Baryumsalz über, zersetzt dieses durch Schwefelsäure und nimmt dann die Säure in Aether auf. Sie besteht aus einer dicklichen, farblosen, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbaren Flüssigkeit von stark saurer Reaction, welche schon bei gelindem Erwärmen unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure zerfällt. Mit salpetriger Säure giebt sie momentan und glatt Nitrosoaceton und Kohlensäure. Ihr *Baryumsalz* ist amorph, äufserst leicht löslich und hygroskopisch: in seiner Lösung erzeugt Eisenchlorid eine violettrothe Färbung. Das *Zinksalz* gleicht dem Baryumsalze; das *Silbersalz* ist löslich.

F. P. Treadwell und B. Westenberger (1) erhielten *Acetoximsäure* (vgl. S. 757), CH_3-C(NHO)-CH(NHO), als Sie eine erst alkalisch gewesene, dann mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Natriumnitrit und Acetessigäther 8 Tage lang sich selbst überliefsen. Die Acetoximsäure, welche in weifsen Nadeln sublimirt, ist durch Vereinigung von *Nitrosoaceton* und *Hydroxylamin* entstanden, welch letzteres hinwieder durch den Einflufs der Schwefelsäure sich aus einem Theil des Nitrosoacetons gebildet hat. Dementsprechend konnte aus *Nitrosoaceton*, *salzs. Hydroxylamin* und verdünnter Schwefelsäure *Acetoximsäure* gewonnen werden. — *Nitrosoïsobutylketon*, $C_7H_{13}O_2N$ = CH_3CO-CHNO-CH_2-$CH(CH_3)_2$ (aus Isobutylacetessigäther (27 g), Kalihydrat (8 g) und Natriumnitrit (10 g)) bildet weifse Blättchen vom Schmelzpunkt 42°, welche

(1) Ber. 1882, 2787.

sich leicht sublimiren lassen. — *Nitrosoamylketon* konnte nicht fest erhalten werden. — Treadwell und Westenberg geben noch eine Tabelle für die Schmelzpunkte der Nitrosoketone, aus welcher hervorgeht, daſs — abgesehen vom Nitrosoaceton — die Schmelzpunkte mit steigendem Molekulargewichte fallen.

F. Krafft (1) erhielt durch Destillation von *margarins.* mit *essigs. Baryum* ein bei 251 bis 252° (unter 100 mm Druck) siedendes *Margarylmethylketon*, $C_{18}H_{36}O$, vom Schmelzpunkt 51 bis 52°, welches zu Essigsäure und Palmitinsäure oxydirt werden konnte. Aus der Palmitinsäure konnte in ähnlicher Weise das *Palmitylmethylketon*, $C_{17}H_{34}O$ (Schmelzpunkt circa 48°; Siedepunkt 242° unter 100 mm Druck) und aus diesem die *Pentadecylsäure* gewonnen werden. Deren Barytsalz lieferte bei der Destillation mit Baryumacetat das *Pentadecylmethylketon*, $C_{16}H_{32}O$, welches bei circa 43 bis 43,5° schmilzt und bei 230 bis 231° (100 mm) siedet. Die aus letzterem entstehende *Tetradecylsäure* $C_{14}H_{28}O_2$ *(Myristinsäure)* siedet bei 248° (100 mm) und schmilzt gegen 53,8°. — *Tridecylmethylketon* siedet bei 205 bis 206° und schmilzt bei 33 bis 34°. — *Undecylmethylketon*, $C_{12}H_{24}O$, schmilzt bei 21° und siedet unter 100 mm Druck bei 177 bis 178°, unter 760 mm Druck bei 246 bis 247°. Aus ihm entsteht bei der Oxydation, neben Essigsäure, *Caprinsäure* (Decylsäure), $C_{10}H_{20}O_2$. — Aus dem *Caprylmethylketon* und ebenso aus dem *Rautenölketon* bildet sich bei der Oxydation die normale *Nonylsäure*.

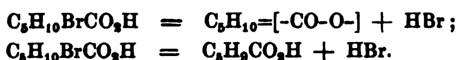
Nach C. Willgerodt (2) entstehen bei der Darstellung von *Acetonchloroform* (3) in Aether unlösliche Salze von Säuren, welch letztere bei 192 bis 212° sieden. Aus ihnen hat Er eine bei 79° schmelzende *Oxyisobuttersäure* (Siedepunkt 192°), eine bei 105° schmelzende *Acetonoxyisobuttersäure*, $C_7H_{14}O_4 = (CH_3)_2C(OH)-O-C(CH_3)_2-CO_2H$ (Siedepunkt 200 bis 207°), und eine *Acetonaloxyisobuttersäure*, $C_{11}H_{20}O_6 = (CH_3)_2=C(COOH)-C(CH_3)_2-O-C(CH_3)_2-O-C(CH_3)_2-COOH$ (Siedepunkt 192 bis 200°)

(1) Ber. 1882, 1707. — (2) Ber. 1882, 2308. — (3) JB. f. 1881, 376.

isolirt. Die letztgenannte Säure giebt beim Erhitzen mit Wasser auf 215° Oxyisobuttersäure.

Nach A. Emmert und R. Friedrich (1) ist das *Aethylendiäthyldiketon* Wischin's (2) nicht eine einheitliche Substanz, sondern ein bei 230 bis 235° siedendes Gemenge ungefähr gleicher Theile *γ-Diäthylbutyrolaceton*, $C_8H_{14}O_2$, und *γ-Diäthyloxybuttersäure* und geht, wenn es längere Zeit in Berührung mit festem Kaliumcarbonat bleibt, in das erwähnte Lacton, welches bei 228 bis 233° siedet, über. — *γ-Diäthyloxybutters. Baryum*, $(C_8H_{15}O_3)_2Ba$, ist ein in Wasser und Alkohol leicht löslicher amorpher Körper; das *Calciumsalz*, $(C_8H_{15}O_3)_2Ca . xH_2O$, krystallisirt aus Wasser in Nadeln und wird im Vacuum über Schwefelsäure wasserfrei; das *Silbersalz* ist in Wasser leicht löslich und konnte nicht in reinem Zustande erhalten werden. — Beim Erhitzen der Oxysäure mit Phosphorsäureanhydrid am Rückflufskühler entsteht nicht das Lacton, sondern ein bei 260 bis 270° siedender sauerstofffreier *Körper* $(C_8H_{11})x$ oder $(C_8H_{12})x$ (gefunden : 89,26 Proc. C, 10,46 Proc. H).

E. Hjelt (3) berichtet über das *Caprolacton* $C_6H_{10}O_2$ nachträglich (4) das Folgende. Das Lacton besitzt die der Formel entsprechende Dichte, löst sich in 5 bis 6 Vol. Wasser und geht in dieser Lösung allmählich in die entsprechende Oxysäure über. Es nimmt Natrium unter Wasserstoffentwicklung auf und ist gegen Ammoniak bei 150°, gegen Jodwasserstoff und Phosphor bei 200° beständig. Alkalihydrate führen das Lacton leicht in Salze der Oxycapronsäure über, welche ihrerseits sich sehr leicht in das Lacton znrückverwandelt. — Beim Erhitzen von *Hydrosorbinsäure* findet eine Lactonbildung nicht statt. — Wird *Monobromcapronsäure* mit Wasser erhitzt, so entstehen, gemäfs folgenden Gleichungen, Caprolacton und *Isohydrosorbinsäure*, $C_5H_9CO_2H$ (5) :



$$C_5H_{10}BrCO_2H = C_5H_{10}=[-CO-O-] + HBr;$$
$$C_5H_{10}BrCO_2H = C_5H_9CO_2H + HBr.$$

(1) Ber. 1882, 1851. — (2) JB. f. 1867, 648. — (3) Ber. 1882, 617. — (4) JB. f. 1881, 739. — (5) Vgl. JB. f. 1879, 659 f.

Isohydrosorbinsäure destillirt bei 208 bis 210° (Quecksilber im Dampf), erstarrt bei — 12° und schmilzt wieder bei — 10°. Das *Calciumsalz* besitzt die Formel $(C_6H_9O_2)_2Ca . H_2O$. Mit Bromwasserstoff giebt die Isohydrosorbinsäure dieselbe Bromcapronsäure wie Hydrosorbinsäure.

Nach E. Hjelt (1) ist das bei Einwirkung von *Brom* auf *Diallylmalonsäure* oder deren Aether entstehende Bromid $C_9H_{10}Br_2O_4$ (2) ein *Dilacton* von der Formel $C\equiv[-CH_2-CH(CH_2Br)-O-CO-]_2$; es entsteht aus einem primär gebildeten, aber nicht isolirbaren Tetrabromid durch Abspaltung von Bromwasserstoff. — Aus *Diallylmalonsäure* und *Bromwasserstoff* wurde ein *Lacton* $C_9H_{12}O_4$ gewonnen, welches bei 105 bis 106° schmilzt, über 360° siedet und in der Kälte in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich ist. Von warmer Natronlauge wird es aufgenommen und aus dieser Lösung durch Säuren wieder abgeschieden. — Die Barytsalze der den Dilactonen entsprechenden Oxysäuren sind sehr unbeständig; sie zerfallen schon beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung in Baryumcarbonat und einfache Lactone : $C_9H_{14}O_8Ba = BaCO_3 + C_8H_{11}O_5$; $C_9H_{14}O_6Ba = BaCO_3 + C_8H_{14}O_3$.

Derselbe (3) machte darauf aufmerksam, dafs die einfachen *Lactone* höher sieden als die mit ihnen isomeren ungesättigten Säuren :

Isocrotonsäure	172°	Butyrolacton	206°
Allylessigsäure	187 bis 189°	Valerolacton	206°
Hydrosorbinsäure	207°	Caprolacton	220°
Teracrylsäure	218°	Heptolacton	220°

und dafs mithin der Satz : „eine Hydroxylverbindung besitzt immer einen höheren Siedepunkt wie die betreffende hydroxylfreie Verbindung“ (4) sich hier nicht bestätigt finde.

Auf Bemerkungen Desselben (5) über den Mechanismus der *Lactonbildung* sei verwiesen.

(1) Ber. 1882, 625. — (2) JB. f. 1881, 745. — (3) Ber. 1882, 629. — (4) L. Meyer, Modern. Theor., 4. Aufl., 278. — (5) Ber. 1882, 629.

A. Spiegel's (1) Abhandlung über das *Suberon* ist nun auch in deutscher Sprache publicirt (2).

A. Claparède (3) hat die bereits früher mitgetheilten Untersuchungen von Claisen und Ihm (4) über *Condensationen* zwischen *Aldehyden* und *Ketonen* nochmals und ausführlicher veröffentlicht.

R. Möhlau (5) empfiehlt folgendes Verfahren zur Darstellung von *Bromacetophenon*, C_8H_7OBr (6). Zu einer Lösung von 100 g Acetophenon in 500 g Eisessig läfst man nach und nach und unter Umschütteln 133,5 g Brom fliefsen und erwärmt die Mischung nach Verlauf einer Stunde auf dem Wasserbade; sobald die Flüssigkeit farblos geworden ist, giefst man sie in viel Wasser, wobei sich das Acetophenonbromid als gelbes, allmählich erstarrendes Oel ausscheidet (133 g).

Derselbe (7) hat auch das Verhalten des *Bromacetophenons* gegen *Phenole* untersucht. — *Acetophenonphenyläther*, $C_6H_5COCH_2OC_6H_5$, entsteht beim Eintragen von Bromacetophenon in eine alkalische Phenollösung. Er krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 72°, ist in Wasser wenig löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig und läfst sich unter geringer Zersetzung destilliren. — Phenol allein ist ohne Einwirkung auf das Bromid. — *Acetophenon-p-nitrophenyläther*, $C_6H_5COCH_2OC_6H_4NO_2$, besteht aus schwach gelb gefärbten Prismen, welche bei 144° schmelzen und die sich in Alkohol und Eisessig nur schwer lösen. Bei der Reduction entstehen aus dem Aether p-Amidophenol und Acetophenon, beim Schmelzen mit Kalihydrat Nitrophenol und Benzoësäure. — Aus *o-Nitrophenol* und *Bromacetophenon* bildeten sich nur harzige Substanzen. — Auf Möhlau's Betrachtungen über den „säurebromidartigen Charakter" des Bromacetophenons, welches Phe-

(1) Vgl. JB. f. 1881, 618. — (2) Ann. Chem. **211**, 117. — (3) Arch. ph. nat. [3] **8**, 133. — (4) JB. f. 1881, 621 bis 624. — (5) Ber. 1882, 2464. — (6) Die Methodeu, welche JB. f. 1871, 534; f. 1873, 491; f. 1877, 628 und f. 1880, 587 angeführt sind, liefern, nach Möhlau, nur unbefriedigende Ausbeuten. — (7) Ber. 1882, 2497.

nolen gegenüber „mehr das Verhalten eines Alkylbromids zeigt, dessen chemischer Charakter durch den Eintritt eines Wasserstoffatoms in das Molekül eine entsprechende Aenderung erfahren hat" — sei verwiesen.

Derselbe (1) fand bei Fortsetzung Seiner Untersuchungen über *Acetophenonanilid* (2), $C_6H_5COCH_2NHC_6H_5$, dafs sich das bromwasserstoffs. Salz desselben beim Uebergiefsen von Bromacetophenon (1 Mol.) mit Anilin (1 Mol.) bildet; hierbei löst sich das Keton unter beträchtlicher Wärmeabsorption auf und dann erstarrt die so entstandene Lösung, welche zweckmäfsig kurze Zeit mit Eis gekühlt wird, zu obengenanntem Salze und einer in Salzsäure unlöslichen, bromhaltigen stickstofffreien Substanz vom Schmelzpunkt 195 bis 196°. In warmer alkoholischer Kalilauge löst sich das Acetophenonanilid auf; beim Erkalten der rothen, stark nach Phenylcarbylamin oder vielleicht *Phenylhydroxylamin* riechenden Lösung scheidet sich eine Kaliumverbindung in rothen Krystallen ab, welcher nach Möhlau vielleicht die Formel $C_6H_5COCH_2N(C_6H_5)K$ zukommt. Diese Beobachtung und die weitere, dafs durch Essigsäure und Zinkstaub Acetophenonanilid zu Acetophenon und Anilin reducirt wird, scheint allerdings gegen die Richtigkeit der dem Anilid zugeschriebenen Constitution zu sprechen *(K.)*. — *Chlorwasserstoffs. Acetophenonanilid*, $C_6H_5COCH_2NH(C_6H_5).HCl$, krystallisirt aus rauchender Salzsäure in glänzenden prismatischen Krystallen mit zugespitzter Endfläche; durch warmes Wasser wird es in Salzsäure und das Anilid zerlegt. — Das *bromwasserstoffs.* Salz, $C_{14}H_{13}NO.HBr$, krystallisirt in Form polysynthetischer Prismen; die *Acetylverbindung* $C_6H_5COCH_2N(C_6H_5)COCH_3$ besteht aus derben farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 126 bis 127°; sie ist in Wasser unlöslich; von Alkohol wird sie schwerer als wie von Aether, Benzol und Eisessig aufgenommen; sie destillirt unzersetzt. — Platindoppelsalze des Anilids konnten nicht erhalten werden. — *Benzoylacetophenonanilid*, $C_6H_5COCH_2N(C_6H_5)COC_6H_5$, bildet farblose glänzende Prismen mit gerader Endfläche; es schmilzt

(1) Ber. 1882, 2466. — (2) JB. f. 1881, 455.

bei 144 bis 145°, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich und läfst sich nicht ohne Zersetzung zu erleiden destilliren. Beim Erhitzen mit Chlorzink liefert es eine krystallisirende Verbindung. — Durch alkoholische salpetrige Säure wird Acetophenonanilid in *Nitrosoacetophenonanilid* $C_6H_5COCH_2N(NO)C_6H_5$ übergeführt, welches aus Alkohol in glänzenden gelblichen, prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 73° krystallisirt; es ist unlöslich in Wasser, zersetzt sich beim Erhitzen für sich und beim Erwärmen mit Salzsäure und mit Natronlauge; durch alkoholische Kalilauge wird es, unter Gasentwickelung, in die oben erwähnte Kaliumverbindung verwandelt, wobei auch intensiver Geruch nach Phenylcarbylamin auftritt. Mit Schwefelsäure und Phenol zeigt es die Liebermann'sche Farbenreaction; durch Reductionsmittel wird es entweder zu Acetophenonanilid und Ammoniak, oder zu Ammoniak, Anilin und Acetophenon (vgl. oben) reducirt. — In Eisessig suspendirtes Acetophenonanilid geht beim Einleiten von salpetriger Säure in *Nitrosoacetophenonnitranilid* $C_6H_5COCH_2N(NO)C_6H_4NO_2$ über. Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich; in Alkohol löst sie sich schwer; zwischen 135 und 145° zersetzt sie sich; von alkoholischer Kalilauge wird sie mit rother Farbe unter Gasentwickelung aufgenommen. Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung mit wenig concentrirter Salzsäure scheiden sich aus derselben verfilzte, goldgelbe Nadeln von *Acetophenonnitranilid*, $C_6H_5COCH_2NHC_6H_4NO_2$, ab; dieses schmilzt bei 167° und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Eisessig ausgenommen, unlöslich. Durch salpetrige Säure läfst sich aus ihm leicht und quantitativ die vorher beschriebene Substanz zurückgewinnen. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert es Benzoësäure, bei der Reduction mit Eisessig und Zinkstaub oder mit Zinn und concentrirter Salzsäure Acetophenon und p-Phenylendiamin. — Trägt man in eine Eisessiglösung von Acetophenonanilid rothe rauchende Salpetersäure ein, so scheidet sich, nach lebhafter Reaction, *Acetophenondinitranilid*, $C_6H_5COCH_2NHC_6H_3(NO_2)_2$, in gelben Krystallen aus; es ist aufserordentlich schwer löslich, schmilzt bei 171 bis 172° und giebt bei der Oxydation

Benzoësäure, bei der Reduction *Triamidobenzol*, $C_6H_3(NO_2)_3$ [1, 2, 4] (1).

H. Gevekoht (2) erhielt *o*-, *m*- (3) und *p*- (4) *Mononitroacetophenon*, $CH_3COC_6H_4NO_2$, durch Verseifung der entsprechenden *Nitrobenzoylacetessigäther*, welche ihrerseits aus den *Nitrobenzoylchloriden* (5) und *Natriumacetessigäther* als dunkelroth gefärbte, stechend riechende Oele gewonnen worden waren. Das bisher noch unbekannte *o-Nitroacetophenon* besteht aus einem schwach gelben Oel, welches auch bei —20° noch nicht erstarrt, einen eigenthümlichen Geruch besitzt und sich in Wasser fast nicht löst. Durch reducirende Agentien kann aus ihm leicht *o-Monoamidoacetophenon*, $CH_3COC_6H_4NH_2$, dargestellt werden, dessen *Zinnsalz*, $CH_3COC_6H_4NH_2 . HCl . SnCl_2$ (im Vacuum getrocknet), salzs. und *schwefels. Salz*, $C_6H_4(NH_2)COCH_3 . H_2SO_4$, in Nadeln krystallisiren. Die freie *Base* ist ein schwach gelbes, stechend riechendes Oel; sie destillirt im Vacuum unzersetzt und liefert eine bei 76 bis 77° schmelzende *Acetyl*verbindung.

A. Michaelis und Gleichmann (6) bereiteten *Tolylmethylketon*, $CH_3C_6H_4COCH_3$, durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid (1 Thl.) mit Toluol (4 Thln.) und Chloraluminium (0,6 Thln.) Es bildet eine angenehm riechende Flüssigkeit, die in der Kälte nicht erstarrt und bei 217° siedet. Völlig chlorfrei konnte es nicht dargestellt werden. Durch verdünnte Salpetersäure wird das Keton zu *p-Toluylsäure*, $CH_3C_6H_4CO_2H$, oxydirt, durch Brom in *Dibromtolylmethylketon*, $C_9H_8Br_2O$, verwandelt, welches aus Alkohol in glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 100° krystallisirt. Die beiden Bromatome desselben sind nicht in den aromatischen Rest eingetreten; es folgt diefs aus dem Umstande, dafs schon beim Erhitzen mit Kaliumacetat das Dibromid in eine bromfreie Verbindung übergeht.

(1) JB. f. 1877, 490. — (2) Ber. 1882, 2084; vgl. Bonné, Darstellung von Acetophenon, JB. f. 1874, 567; f. 1877, 689. — (3) JB. f. 1870, 627; f. 1877, 631. — (4) Vgl. diesen Bericht : Säuren der aromatischen Reihe (Drewsen) — (5) JB. f. 1879, 476. — (6) Ber. 1882, 185.

C. Söllscher (1), die Versuche von Mann (2) fortsetzend, hat einige *Homologe* des *Benzophenons* und *Desoxybenzoïns* dadurch erhalten, dafs Er Aluminiumchlorid auf Gemische von Benzoyl- oder Phenylessigsäurechlorid mit Kohlenwasserstoffen einwirken liefs. — *Aethylbenzophenon (p Benzoyl-äthylbenzol)*, $C_6H_5COC_6H_4C_2H_5$, ist flüssig, destillirt unzersetzt über 300° und liefert bei der Oxydation *p-Benzoylbenzoësäure*, bei der Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor einen flüssigen *Kohlenwasserstoff* $C_{15}H_{16}$ (3). — *Dimethylbenzophenon (Benzoyl-m-xylol)*, $C_6H_5COC_6H_3(CH_3)_2$, ist eine über 350° siedende Flüssigkeit, aus welcher durch Oxydation ein „bestimmtes Product" (soll wohl bedeuten : eine aromatische Säure *[K.]*) nicht erhalten werden konnte; durch Reduction derselben entstand ein Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{16}$, welcher gegen 290° siedete. — *Aethyldesoxybenzoïn*, $C_6H_5CH_2COC_6H_4C_2H_5$, krystallisirt in Blättchen vom Schmelzpunkt 64°, löst sich in warmem Alkohol, in Aether und in Benzol leicht, besitzt bei der Temperatur des siedenden Schwefels die der Formel entsprechende Dampfdichte und geht bei der Oxydation in Terephtalsäure, bei der Reduction in *p-Aethyldibenzyl*, $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_4C_2H_5$, über. Das letztere ist flüssig, zeigt bläuliche Fluorescenz und siedet bei 293 bis 295°. Kocht man das Aethyldesoxybenzoïn mit alkoholischem Kali, so entsteht *Oxy-p-Aethyldibenzyl*, $C_6H_5CH_2CH(OH)C_6H_4C_2H_5$ (Siedepunkt 350°), und wird dieses mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so verwandelt es sich unter Wasserverlust in *Aethylstilben*, $C_6H_5CH{=}CHC_6H_4C_2H_5$, eine in Blättchen vom Schmelzpunkt 89 bis 90° krystallisirende Verbindung, welche sich in Aether, Benzol und siedendem Alkohol sehr leicht löst. — *Dibromäthyldesoxybenzoïn*, $C_{16}H_{14}Br_2O$, krystallisirt in Tafeln, schmilzt bei 113° und ist in heifsem Alkohol leicht löslich. Durch Silbernitrat kann ihm das Brom vollständig entzogen werden. — *Dimethyldesoxybenzoïn*, $C_6H_5CH_2COC_6H_3(CH_3)_2$ (aus Phenylessigsäurechlorid und m-Xylol), schmilzt bei 92,5 bis 93° und löst sich leicht in Aether

(1) Ber. 1882, 1680. — (2) JB. f. 1881, 617. — (3) Vgl. Walker, JB. f. 1872, 376.

und heifsem Alkohol. Neben ihm entsteht, und zwar als Hauptproduct, eine flüssige, mit ihm *isomere Verbindung*, welche über 350° siedet und aus welcher durch Oxydation α-Xylidinsäure, $C_6H_3(COOH)_{[1]}(CH_3)_{[3]}(COOH)_{[4]}$ erhalten wird; hiernach käme ihr die Formel $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(CH_3)_{[3]}(COCH_2C_6H_5)_{[4]}$ zu.

C. Gräbe und R. Ebrard (1) stellten fest, dafs das von Wichelhaus und Salzmann (2) beschriebene *Reductionsproduct* des *Euxanthons* (3), $CO=[-C_6H_3(OH)-]_2=O$, identisch ist mit dem *Methylendiphenylenoxyd*, $CH_2=[-C_6H_4-]_2=O$, von Merz und Weith (4). — Das Euxanthon besitzt bei der Temperatur des siedenden Schwefels die obiger Formel entsprechende Dichte; sein *Methyläther*, $C_{13}H_6O_4(CH_3)_2$, bildet blafsgelbe Nadeln, die bei 130° schmelzen; er löst sich leicht in heifsem, weniger leicht in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Chloroform; durch kochende Alkalien wird er zersetzt. — Der *Euxanthon-Aethyläther*, $C_{13}H_6O_4(C_2H_5)_2$, besteht aus langen farblosen oder blafsgelben Säulen vom Schmelzpunkt 126°. — *Euxanthon-Benzoyläther*, $C_{13}H_6O_4(C_6H_5CO)_2$, kann aus siedendem Anilin in braungelben Kryställchen erhalten werden; er schmilzt bei 214°; in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist er vollständig unlöslich. — Das *Magnesiumsalz*, $C_{13}H_6O_4Mg$, ist in Alkohol und Wasser fast unlöslich. — Bei dem Erhitzen von Euxanthon mit concentrirtem Ammoniak auf 180 bis 200° entsteht ein stickstoffhaltiges Product, welches aus seiner salzs. Lösung durch Alkalien als amorphes rothbraunes Pulver abgeschieden wird. — Schliefslich wurden noch Versuche zur Synthese des Euxanthons aus *Carbodiphenylenoxyd* (5) angestellt. Das letztere wurde in eine Disulfosäure übergeführt und diese mit Kalihydrat verschmolzen; doch wurde hierdurch im Wesentlichen nur Salicylsäure erhalten.

C. Gräbe und H. Schmalzigaug (6) führten einige Versuche aus, welche nach Ihnen dafür zu sprechen scheinen,

(1) Ber. 1882, 1675. — (2) JB. f. 1877, 652. — (3) JB. f. 1869, 598. — (4) JB. f. 1881, 519. Hier als Methylendiphenyloxyd bezeichnet. — (5) JB. f. 1877, 652. — (6) Ber. 1882, 1673; vgl. JB. f. 1870, 702; f. 1872, 557; f. 1875, 290.

dafs dem *Diphtalyl* die nachstehende Formel zukommt, durch welche es als das *Lacton* einer *Dioxystilbendicarbonsäure* gekennzeichnet wird: $[-C_6H_4-CO-O-]=C=C=[-C_6H_4-CO-O-]$. Bei der Temperatur des siedenden Schwefels besitzt Diphtalyl eine dieser Formel entsprechende *Dampfdichte;* mit Brom verbindet es sich in der Kälte zu einem *Dibromid* $C_{16}H_8Br_2O_4$, welches aus Chloroform in mikroskopischen Tafeln krystallisirt und schon an der Luft Brom verliert. Bei 220° wird Diphtalyl weich und zersetzt sich; durch kochende Kalilauge wird es wesentlich in Diphenylsäure übergeführt. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Ammoniak oder Kalilauge entsteht aus ihm eine Säure, welche sich schwierig reinigen läfst; Gräbe und Schmalzigaug vermuthen, dafs in ihr eine Stilbendicarbonsäure $C_2H_2=[C_6H_4CO_2H]_2$ vorliege. — Für die *Diphtalylaldehydsäure* (1) stellen Sie die Formel $C_6H_4(CO_2H)-C(OH)=C=[-C_6H_4-CO-O-]$ auf. — *Diphtalyl* schmilzt bei 334 bis 335°.

Campher und Verwandtes.

C. Pavesi (2) beschreibt ein von Ihm empfohlenes Antisepticum, den *Chlorcalciumcampher,* welcher aus einer Lösung von Campher (1 Thl.) und Chlorcalcium (10 Thle.) in Weingeist (5 Thle. Alkohol, 30 Thle. Wasser) besteht.

Nach P. Cazeneuve (3) bildet sich ein *Monochlorcampher,* wenn man bei gewöhnlicher Temperatur trockenes Chlor (12 Thle. Kochsalz) in eine Lösung von Campher (7,6 Thle.) in Alkohol (2,3 Thle.) einleitet. Die Flüssigkeit erwärmt sich von selbst auf circa 60°; die beim Erkalten sich ausscheidende Krystallmasse wird abgesaugt, mit heifsem und dann mit kaltem Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Der *Monochlor-*

(1) JB. f. 1872, 558, 560. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **12**, 864 (Ausz.). — (3) Compt. rend. **94**, 1530; Bull. soc. chim. [2] **38**, 9.

campher, $C_{10}H_{15}ClO$, krystallisirt in Prismen, die denen des Dichlorcamphers sehr ähnlich sind; er besitzt ähnlichen Geruch wie Campher, ist in heifsem Wasser etwas löslich und krystallisirt daraus in kleinen Blättern; auf Wasser geworfen, rotirt er lebhaft; mit Wasserdämpfen ist er flüchtig; in Aether, Benzol, Chloroform u. s. w. ist er sehr leicht löslich. In Alkohol beträgt das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_j = + 90^0$; der Schmelzpunkt liegt bei 83 bis 84°. Dieser Monochlorcampher destillirt, fast ohne Zersetzung zu erleiden, bei 244 bis 247°, wird von alkoholischer Silbernitratlösung und von alkoholischer Kalilauge selbst beim Erwärmen nicht angegriffen und ist demnach ganz verschieden von dem durch Wheeler mit unterchloriger Säure dargestellten Chlorcampher (1). — In den Mutterlaugen des beschriebenen Chlorcamphers hat Cazeneuve (2) in beträchtlicher Menge einen zweiten neuen *Monochlorcampher* aufgefunden, welcher mit dem ersteren, dem normalen, physikalisch isomer zu sein scheint. Beim Eindampfen der erwähnten Laugen hinterbleibt eine krystallinische Masse, aus welcher durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, dem geringe Mengen von Silbernitrat zugefügt sind, die neue Verbindung in bei 100° schmelzenden Kryställchen gewonnen werden kann. Sie ist viel löslicher als der normale Chlorcampher, siedet, unter geringer Zersetzung, bei 230 bis 237°, besitzt das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_j = + 57^0$ und verflüssigt sich mit festem Chloralhydrat. Bemerkenswerth ist die Veränderung, welche sie durch alkoholisches Kali erleidet : sie wird durch letzteres in den normalen Monochlorcampher übergeführt.

E. Dubois (3) erhitzte *Campher* mit *Sulfurylchlorid*, SO_2Cl_2, in geschlossenen Gefäfsen auf 60 bis 100° und unter gewöhnlichem Druck auf 52 bis 62°; ersteren Falls entstand ein bei 92 bis 93° schmelzender *Chlorcampher*, letzteren Falls ein nicht näher beschriebener, nach Dubois mit jenem isomerer Körper.

(1) JB. f. 1867, 725. — (2) Compt. rend. **95**, 1358. — (3) Belg. Acad. Bull. [3] **3**, 776.

P. Cazeneuve (1) erhielt *Dichlorcampher*, $C_{10}H_{14}Cl_2O$, durch andauerndes Einleiten trockenen Chlors in eine erwärmte Lösung von Campher (1 Mol.) in Alkohol (1 Mol.) und durch mehrmaliges Umkrystallisiren der so gewonnenen Substanz aus heifsem Wasser und Alkohol. Dichlorcampher besteht aus glänzenden weifsen körnigen Massen oder aus weifsen Prismen von beträchtlicher Gröfse; er ist in kaltem Alkohol wenig löslich, scheint dagegen von heifsem Alkohol in allen Verhältnissen aufgenommen zu werden. In Wasser löst er sich nicht, in Aether sehr leicht; in Berührung mit Aetherdampf zerfliefst er. Der Schmelzpunkt dieser Substanz liegt bei 89 bis 93° (s. S. 772), bei welcher Temperatur sie nach und nach sich unzersetzt verflüchtigt; bei 150° beginnt sie sich unter Schwärzung zu zersetzen. — In den alkoholischen Mutterlaugen des Dichlorcamphers findet sich ein mit ihm isomerer Körper, welcher aus den Lösungen durch Wasser abgeschieden und durch Pressen von Wasser und Oel befreit werden kann (2). Dieser *isomere Dichlorcampher* ist in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen Krystallagglomeraten; er ist weich wie Campher und läfst sich nicht pulvern; von Aether und Chloroform wird er sehr leicht aufgenommen; in Berührung mit Chloralhydrat verflüssigt er sich. Der Schmelzpunkt liegt bei 77°, doch beginnt die Substanz schon bei 70° zu erweichen. In Alkohol beträgt das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_j = + 57,4$, in Chloroform + 60,6. Für den isomeren, sogenannten normalen Dichlorcampher ist in beiden Fällen $[\alpha]_j = + 57,3$. — Ferner beobachtete Cazeneuve einen Uebergang der ersten, normalen Modification in die zweite, als dieselbe in Chloral gelöst und diese Lösung bei 80 bis 90° mit Chlor behandelt wurde. Nach P. Cazeneuve und Diderot (3) verhält sich der *normale Dichlorcampher* gegen Wasser ähnlich wie Campher selbst; mit Chloralhydrat verflüssigt er sich nicht, wohl aber mit Acet-

(1) Compt. rend. **94**, 730; Bull. soc. chim. [2] **37**, 454. — (2) Compt. rend. **94**, 1360; Bull. soc. chim. [2] **38**, 8. — (3) Compt. rend. **94**, 1058.

aldehyd; seine Dichte ist 1,2; sein Schmelzpunkt wird von Ihnen zu 96° angegeben. Aus Alkohol wird der Dichlorcampher in doppelbrechenden Prismen mit rhombischer Basis von 100° 40′ und einem Doma von 122° 55′ erhalten.

Nach J. Kachler und F. V. Spitzer (1) entstehen bei der Einwirkung von *Brom* auf *Monobromcampher,* je nach dem Mengenverhältnifs derselben, zwei *Dibromcampher.* — α-Dibromcampher, $C_{10}H_{14}Br_2O$, ist in Wasser so gut wie unlöslich, aber mit Wasserdämpfen flüchtig; in den anderen üblichen Lösungsmitteln ist er leicht löslich; aus Petroleumäther krystallisirt er in grofsen durchsichtigen, nach v. Zepharovich rhombischen Prismen [a : b : c = 0,7925 : 1 : 0,5143; beobachtet ∞P$\breve{\infty}$, P$\breve{\infty}$, P$\bar{\infty}$, ∞P.]. Er schmilzt bei 61° und sublimirt bei höherer Temperatur; bei der Destillation zersetzt er sich. Um ihn darzustellen erhitzt man Monobromcampher (1 Mol.) mit Brom (1 Mol.) 6 bis 8 Stunden auf 120°, trennt die krystallinische Substanz von der syrupösen Masse und krystallisirt jene aus Alkohol um. Wird α-Dibromcampher (1 Mol.) mit Brom (1 Mol.) 24 Stunden auf 120 bis 125° erhitzt, so bildet sich, neben einem Bromid des α-Dibromcamphers, *β-Dibromcampher,* welcher auch direct aus Monobromcampher (11 Thln.) durch 6 bis 8 stündiges Erhitzen desselben mit überschüssigem Brom (15 Thln.) auf 125 bis 130° dargestellt werden kann. Auf Zusatz von Alkohol zu der so erhaltenen Masse scheidet sich die β-Verbindung als krystallinisches Pulver ab; beim Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol erhält man sie in derben, nach v. Zepharovich rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 115°. [a : b : c = 0,9501 : 1 : 1,05206; beobachtet : ∞P, P$\breve{\infty}$, ∞P$\breve{\infty}$]. Der β-Dibromcampher ist schwerer löslich und weniger flüchtig wie α-Dibromcampher; das Verhalten dieser beiden Isomeren gegen Reagentien geht aus folgender Zusammenstellung hervor :

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 85, 596; Monatsh. f. Chem. 1882, 205; vgl. JB. f. 1875, 495; f. 1878, 639; f. 1881, 628.

	α-Dibromcampher :	β-Dibromcampher :
Alkoholisches Kali.	Monobromcampher, schliefslich Campher.	Terpentinölartig riechendes Oel, Siedepunkt 160 bis 230°.
Natriumamalgam mit Weingeist.	Monobromcampher, schliefslich Campher.	*Oxycampher*, $C_{10}H_{16}O_2$, Siedepunkt 258 bis 260; gelbliches Oel; verbindet sich mit Alkalien.
Natriumamalgam, Aether und Chlorwasserstoff.	Campher.	Campher.
Natrium und Kohlensäure.	*Campherkohlensäure*, $C_{20}H_{32}O_6$, Schmelzpunkt 123 bis 124° (1).	Harzige Massen.
Phosphorpentachlorid.	Keine Einwirkung.	Keine Einwirkung.
Rauchende Salpetersäure.	Brom- und stickstoffhaltiges Oel.	*Dibromnitrocampher*, $C_{10}H_{13}Br_2NO_3$, Schmelzpunkt 126°; farblose Nadeln.

Monobromcampher wird von Phosphorpentachlorid fast nicht angegriffen. — *Oxycampherbaryum* ist nach Denselben (2) krystallinisch und besitzt die Zusammensetzung $(C_{10}H_{15}O_2)_2Ba$. Concentrirte Salpetersäure erzeugt aus *Oxycampher* neben Oxalsäure einen *Nitrooxycampher*, $C_{10}H_{15}NO_4$, der aus verdünntem Alkohol in feinen wolligen Nadeln krystallisirt und bei 169 bis 170° schmilzt. Durch Chromsäuremischung wird Oxycampher gröfstentheils zu Essigsäure und Kohlensäure verbrannt.

Auch Th. Swarts (3) hat sich mit der Einwirkung von *Brom* auf *Campher* und *Monobromcampher* beschäftigt und hat gefunden, dafs bei derselben dann *α-Dibromcampher* (der nach Ihm bei 57 bis 61° schmilzt) entsteht, wenn die Bromwasserstoffsäure entweichen kann; anderenfalls bildet sich, auch wenn man keinen Ueberschufs an Brom anwendet, *β-Dibromcampher* (Schmelzpunkt 114,5°). Ueberdies empfiehlt Swarts zur Darstellung des letzteren nur 2 bis 3 Stunden auf 110 bis 120° zu erhitzen; der Dibromcampher vereinigt sich bei erhöhtem Druck

(1) JB. f. 1868, 498; f. 1873, 632. — (2) Ber. 1882, 2336. — (3) Belg. Acad. Bull. [3] 3, 763; 4, 36; Ber. 1882, 1621, 1622, 2135.

mit Bromwasserstoffsäure und diese Verbindung dissociirt nach dem Oeffnen der Röhren gewöhnlich mit sehr grofser Heftigkeit. Aufserdem hat Swarts nachgewiesen, dafs α-Dibromcampher beim Erhitzen mit gasförmigem Bromwasserstoff auf 120° in β-Dibromcampher übergeht; bei Anwendung von rauchender Bromwasserstoffsäure gelang diese Umwandlung nicht. — Ferner hat Swarts, zum Theil in Gemeinschaft mit W. de la Royère, folgende Beobachtungen gemacht (1). β-Dibromcampher wird beim Erhitzen mit Brom auf 120° kaum angegriffen; aber auch α-Dibromcampher ist bei gewöhnlichem Druck und Temperaturen unter 100° sehr beständig gegen Brom. Unter den gleichen Bedingungen liefert merkwürdigerweise β-Dibromcampher einen *Tribromcampher*, $C_{10}H_{13}Br_3O$ (Schmelzpunkt 64°), zu dessen Darstellung man auch Phosphorpentabromid verwenden kann. Auf α-Dibromcampher ist das Pentabromid, wenn man mit offenen Gefäfsen und bei 100° arbeitet, ohne Wirkung. Behandelt man Monobromcampher in der gleichen Weise, so bilden sich α-Dibromcampher, phosphorige Säure und Bromwasserstoff; bei höherer Temperatur und erhöhtem Druck entstehen andere Substanzen. — *Phosphorchlorobromid* und *Campher* reagiren schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander; unter den Producten findet sich ein gut krystallisirendes *Bromid*, $C_{10}H_{14}Br_4$ (Schmelzpunkt 164°.) — β-Dibromcampher läfst sich im Vacuum unzersetzt destilliren. — 100 Thle. absoluten Alkohols lösen bei 20° 22 Thle. α- und 3,75 Thle. β-Dibromcampher. — β-Dibromcampher ist ohne Wirkung auf Chloralhydrat; Tribromcampher und α-Dibromcampher geben mit demselben teigige, flüssig werdende Verbindungen. — Aus β-Dibromcampher kann mit Hülfe von Silberacetat eine krystallisirende Acetylverbindung gewonnen werden. — Wird *Tribromcampher* mit Natriumamalgam behandelt, so bildet sich ein Oel, welches vielleicht mit dem oben erwähnten *Oxycampher* identisch ist; die aus demselben entstehende Nitroverbindung schmilzt bei 175°.

(1) Belg. Acad. Bull. [3] **4**, 215; Bull. soc. chim. [2] **38**, 579 (Ausz.); Ber. 1882, 1621.

Nach R. W. Atkinson und H. Yoshida (1) schmilzt reines *Menthol (Pfefferminzcampher)* bei 42,2° und siedet bei 212° (corr.) (2). Durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure geht es in *Menthon*, $C_{10}H_{18}O$, über, welches bei 206,3° siedet und das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_j = + 21^0$ besitzt. Es riecht schwach nach Pfefferminz, verbindet sich nicht mit Alkalidisulfit und wird von kalter concentrirter Schwefelsäure kaum angegriffen. Zu Menthol steht es in ähnlicher Beziehung wie Borneol zum gewöhnlichen Campher; durch Behandeln seiner Lösung in hochsiedendem Petroläther mit Natrium kann man es in Menthol zurückverwandeln. Die Dichte des Menthons bei 0° ist, auf Wasser von 4° bezogen, 0,9126, bei 10° 0,9048, bei 20° 0,8972, bei 40° 0,8819, bei 100° 0,8355. Die Gleichung für die Ausdehnung ist demzufolge $V_t = 1 + 0,00085037\,t + 0,0000004156\,t^2 + 0,000000031415\,t^3$. Die Molecularrefraction wurde zu 75.3 gefunden. — *Menthen*, $C_{10}H_{18}$, aus Menthol und wahrscheinlich auch aus Menthon durch Chlorzink zu erhalten, siedet bei 167,4°, besitzt das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_j = + 13,25^0$, und die Dichte (auf Wasser von 4° bezogen) 0,8226 bei 0°, 0,8145 bei 10°, 0,7909 bei 40°, 0,7761 bei 60°, woraus für die Ausdehnung folgt : $V_t = 1 + 0,00099183\,t + 0,000000592\,t^2 + 0,0000000075\,t^3$. Die Molecularrefraction ist 74,045. Mit Chlor- und Jodwasserstoff verbindet sich Menthen zu öligen Substanzen. — Wird *Menthol* (6 Thle.) *mit Jodwasserstoffsäure* vom spec. Gewicht 1,7 (10 Thln.) 3 Tage am Rückflufskühler erhitzt, so entsteht ein braunes Oel, welches zwischen 170 und 200° unter Zersetzung destillirt. Nur durch lange Digestion mit Natrium kann es gereinigt werden; es siedet dann bei 168,6° und besteht im Wesentlichen aus einem *Kohlenwasserstoff* $C_{10}H_{16}$, vermischt mit geringen Mengen von $C_{10}H_{18}$ oder $C_{10}H_{20}$. Sein Drehungsvermögen ist + 5,2, seine Dichte bei 0° 0,8254, bei 60° 0,7924, seine Molecularrefraction 73,28.

(1) Chem. Soc. J. 41, 49. — (2) JB. f. 1881, 629.

Nach A. Haller (1) enthalten die bei der Darstellung von *Cyansäure-Borneoläther* (2) in Wasser ungelöst bleibenden Massen *Kohlensäure-Borneoläther*, $CO_3(C_{10}H_{17})_2$, welcher sich denselben durch siedenden Alkohol entziehen läfst. Er krystallisirt in weifsen leichten Blättchen oder in hexagonalen Tafeln, ist unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Aether, Chloroform, Eisessig u. s. w. Bei 215° schmilzt und sublimirt der Aether unzersetzt. Sein Drehungsvermögen hängt von demjenigen des zur Darstellung benutzten Borneols ab. Beim Schmelzen mit Kalihydrat oder bei andauerndem Erhitzen mit alkoholischem Kali zerfällt er in Kohlensäure und Borneol. Von Salpetersäure wird der Aether erst bei 100° angegriffen und es bildet sich hierbei schliefslich Campher. (Vgl. S. 393.)

W. E. Walitzky (3) löste *Terpin*, $C_{10}H_{20}O_2 . H_2O$, bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter Schwefelsäure auf und fand in der sich abscheidenden Oelschicht einen bei 176°,5 bis 181°,5 siedenden Kohlenwasserstoff, den Er *Terpinen* nennt. Derselbe ist sehr beständig; weder durch Salzsäure noch durch Brom wird er verändert. Ueberdies entsteht er auch bei Einwirkung von verdünnter Salpetersäure, von glasiger Phosphorsäure und von Eisessig (bei 200°) auf das Terpin. Ist das letztere sorgfältig getrocknet, so reagirt es sehr lebhaft mit Phosphorpentachlorid, unter Bildung einer nicht unzersetzt destillirbaren Verbindung $C_{10}H_{16}(HCl)_2$.

K. E. Schulze (4) hat beobachtet, dafs sowohl bei der *Spaltpilzgährung* (5) des *Glycerins*, als auch bei der Destillation des letzteren über *Kalk* und *Zinkstaub* sich ein (isomeres?) *Phoron*, $C_9H_{14}O$, bildet. Es siedet bei 218°, besitzt einen eigenthümlichen, an Terpentinöl erinnernden Geruch und brennenden Geschmack; mit Brom giebt es ein unbeständiges Additionsproduct, mit Einfach-Chlorphosphor ein nicht destillirbares Chlorid. Bei 15° besitzt das durch Gährung erhaltene Phoron das spec. Gewicht 0,9645, das mit Zinkstaub bereitete dasjenige von 0,9110; das

(1) Compt. rend. **94**, 86. — (2) Vgl. JB. f. 1881, 327, 328. — (3) Compt. rend. **94**, 90. — (4) Ber. 1882, 64. — (5) JB. f. 1879, 1012.

erstere Phoron färbt sich mit Schwefelsäure dunkelroth und liefert mit concentrirter Salpetersäure ein festes Nitroproduct; das andere färbt sich mit Schwefelsäure scharlachroth und giebt ein flüssiges Nitroproduct. Ob nicht trotz dieser Verschiedenheiten beide Phorone mit einander und mit dem gewöhnlichen Acetonphoron identisch sind, bleibt noch zu entscheiden (1).

Chinone.

Nach C. Hintze (2) krystallisirt *Chinon*, $C_6H_4O_2$, monosymmetrisch [a : b : c = 1,0325 : 1 : 1,7100; β = 79°; beobachtet : 0P(001), ∞P(110), +P∞(10$\bar{1}$), +$^1/_2$P(11$\bar{2}$); Zwillinge nach (10$\bar{1}$); sehr vollkommen spaltbar nach (10$\bar{1}$); stark negative Doppelbrechung].

Nach A. Fock (3) krystallisirt *Dichlorchinon*, $C_6H_2Cl_2O_2$, monosymmetrisch [a : b : c = 1,0920 : 1 : 1,8354; β = 89°11′; beobachtet : P∞(011), ∞P∞(100), —P(111); 011 : 0$\bar{1}$1 = 57°10′; 011 : 100 = 89°36′; 111 : 100 = 51°0′; vollkommen spaltbar nach (100)]. — *Tetrachlorchinon*, $C_6Cl_4O_2$, ist gleichfalls monosymmetrisch [a : b : c = 1,5179 : 1 : 3,0016; β = 73°56′; beobachtet : 0P(011), +P∞($\bar{1}$01), +2P∞($\bar{2}$01), ∞P(110), +$^1/_2$P($\bar{1}$12); 110 : 1$\bar{1}$0 = 111°8′; 110 : 001 = 81°0; $\bar{1}$01 : 001 = 76°36′; vollkommen spaltbar nach (001)]. — Auch *Chlorbromchinon*, $C_6H_2ClBrO_2$, krystallisirt monosymmetrisch und ist isomorph mit Dichlorchinon [a : b : c = 1,1116 : 1 : 1,8430; β = 87°4′; beobachtet : ∞P∞(100), P∞(011), —P(111); 011 : 0$\bar{1}$1 = 122°58′; 011 : 100 = 88°36′; 111 : 100 = 50°47′; vollkommen spaltbar nach (100); Dichroïsmus nicht wahrnehmbar].

(1) Vgl. JB. f. 1872, 474, 476. — (2) Zeitschr. Kryst. 7, 527 (Ausz.). — (3) Zeitschr. Kryst. 7, 40, 41, 42; vgl. JB. f. 1881, 632.

Bezüglich R. Nietzky's (1) Beiträgen zur Kenntnifs der *Chinone* und *Hydrochinone* kann auf frühere Berichte verwiesen werden (2).

A. Hebebrand (3) erhielt gelegentlich der Darstellung von *Chinondianilid* (4) eine Verbindung von *Hydrochinon* mit *Anilin*, $C_6H_4(OH)_2 . 2 C_6H_5NH_2$, welche sich leicht in ihre Componenten spaltet und in wässeriger Lösung durch Einwirkung der Luft in Chinondianilid übergeht. Sie besteht aus grofsen glimmerähnlichen Blättern, schmilzt bei 89 bis 90° und läfst sich auch durch Kochen einer wässerigen Lösung von Hydrochinon und Anilin darstellen. — *Hydrochinon-p-toluidin*, $C_6H_4(OH)_2 . 2 C_7H_9N$, schmilzt bei 95 bis 98°; die entsprechenden Verbindungen des o-Toluidins und des Naphtylamins konnten in reinem Zustand nicht erhalten werden. — *Toluhydrochinon-Anilin* schmilzt bei 82 bis 85°, *-p-toluidin* bei 90°. — *Phenol*, *Resorcin* und *Pyrogallol* verbinden sich nicht mit Anilin u. s. w. — *Chinon* und *p-Nitroanilin* vereinigen sich in alkoholischer Lösung zu einem bei 115 bis 120° schmelzenden Körper von wechselnder Zusammensetzung [$C_6H_4O_2 . C_6H_6N_2O_2$; $2 C_6H_4O_2 . 3 C_6H_4(NO_2)NH_2$]; in essigs. Lösung entstehen ein Dinitranilid und violette Krystalle vom Schmelzpunkt 183°, welche sich in Alkalien lösen. — *Chinon-o-Nitroanilin*, gleichfalls von wechselnder Zusammensetzung, schmilzt bei 94 bis 97° und besteht aus grofsen rothen, nach Chinon riechenden Krystallen. Wird es mit Eisessig gekocht, so bildet sich aus ihm ein in braunrothen Nadeln krystallisirendes Dinitranilid. — Additionelle Verbindungen von *Chinon* und *m-Nitroanilin* konnten nicht erhalten werden; an ihrer Stelle bildet sich das *Chinon-m-nitroanilid*. *Toluchinon* verbindet sich nur mit *o-Nitroanilin*, die Verbindung schmilzt bei 34°.

Nach H. Schulz (5) entstehen bei Einwirkung von Säurechloriden resp. -bromiden auf *Benzochinon* und *Thymochinon*

(1) Ann. Chem. **215**, 125. — (2) JB. f. 1877, 475, 646 ff.; f. 1878, 563, 576, 651; f. 1879, 526, 583. — (3) Ber. 1882, 1973. — (4) JB. f. 1863, 415. — (5) Ber. 1882, 652; vgl. JB. f. 1879, 584; f. 1881, 632, 633.

Dichlor- und der Hauptmenge nach *Monochlorhydrochinonäther*. Auf diese Weise wurden *Dichlorhydrochinonacetat*, $C_6H_2Cl_2(OC_2H_3O)_2$ (Schmelzpunkt 138 bis 140°), *Monochlorhydrochinonacetat*, $C_6H_3Cl(OC_2H_3O)_2$ (Schmelzpunkt 72°) (1), *Dibromhydrochinonacetat*, $C_6H_2Br_2(OC_2H_3O)_2$ (farblose Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 159,5°, die durch verdünnte Schwefelsäure leicht in Dibromhydrochinon übergeführt werden und aus letzterem durch Essigsäureanhydrid wieder gewonnen werden können) und *Monobromhydrochinonacetat*, $C_6H_3Br(OC_2H_3O)_2$ (weiſse Nädelchen; Schmelzpunkt 71 bis 73°) dargestellt. Auch die zuletzt erwähnte Verbindung läſst sich aus Bromhydrochinon und Essigsäureanhydrid erhalten. — Aus *Monochlorchinon* und *Acetylchlorid* bildet sich das oben erwähnte *Dichlorhydrochinondiacetat*, bei Anwendung von *Acetylbromid Bromchlorhydrochinondiacetat*, $C_6H_2ClBr(OC_2H_3O)_2$, welches aus Alkohol in feinen weiſsen Nadeln vom Schmelzpunkt 145 bis 146° krystallisirt und beim Verseifen das *Chlorbromhydrochinon* vom Schmelzpunkt 171 bis 172° liefert. — *Monochlorthymohydrochinondiacetat*, $C_6HCl(CH_3)(C_3H_7)(OC_2H_3O)_2$, krystallisirt aus Alkohol in wasserhellen, bei 85 bis 89° schmelzenden Krystallen, aus Eisessig in solchen, die bei 87 bis 88° schmelzen. In Petroleumäther löst sich diese Verbindung nur schwierig. — *Monobromthymohydrochinondiacetat*, $C_6HBr(CH_3)(C_3H_7)(OC_2H_3O)_2$, wird aus Petroleumäther in rhomboëderähnlichen Krystallen vom Schmelzpunkt 91° erhalten. Das aus ihm durch Einwirkung von Brom sich bildende *Dibromthymohydrochinondiacetat* schmilzt bei 121 bis 122° und krystallisirt aus heiſsem Alkohol in rectangulären farblosen Tafeln. — *Dichlorthymohydrochinondibenzoat*, $C_6Cl_2(CH_3)(C_3H_7)(OC_7H_5O)_2$ (Schmelzpunkt 190 bis 191°; in Alkohol schwer lösliche Nadeln), entsteht in geringer Menge neben *Monochlorthymohydrochinondibenzoat*, welches in farblosen Nadeln krystallisirt und bei 116 bis 118° schmilzt. — Die Thymohydrochinonäther lassen sich nur schwierig verseifen und es scheint, daſs dabei complicirtere Umsetzungen vor sich gehen.

(1) JB. f. 1881, 632.

G. Spica (1) fand, dafs sich *Toluchinon* (2 Thle.) unter dem Einflufs verdünnter Schwefelsäure (5 Thle. eines Gemisches gleicher Theile Schwefelsäure und Wasser) *polymerisirt*. Aus der anfänglich entstandenen Lösung scheidet sich im Verlauf von 24 Stunden ein fast schwarzes Pulver aus, welches sich nur sehr wenig in Wasser, gar nicht in Benzol löst, dagegen von Aether und Alkohol leicht aufgenommen wird. Beim Verdunsten dieser Lösungen hinterbleibt ein pulveriger Rückstand. Zur Reinigung löste Spica die Substanz in Essigsäure, schied sie aus dieser Lösung durch Wasser ab und extrahirte sie hierauf mit Chloroform. Sie besitzt alsdann die Zusammensetzung des Toluchinons $[C_7H_6O_2]_n$ und wird durch schweflige Säure, wenn auch schwierig, in ein *polymeres Toluhydrochinon*, $[C_7H_6(OH)_2]_n$, übergeführt, welches aus Aether in perlmutterglänzenden weifsen Krystallen vom Schmelzpunkt 204° sich absetzt und in Wasser, Alkohol und Benzol löslich ist. — Das neue Hydrochinon verwandelt sich in feuchtem Zustande sehr leicht in das polymere Chinon zurück. — *Thymochinon* und *Oxythymochinon* liefsen sich in gleicher Weise nicht polymerisiren.

F. Canzoneri und G. Spica (2) beschrieben einige *Bromderivate* des *Toluchinons*. — *Tribromtoluchinon*, $C_6Br_3(CH_3)O_2$, entsteht bei Gegenwart von Wasser aus Toluchinon und Brom, selbst wenn überschüssiges Chinon vorhanden ist; es krystallisirt aus Alkohol in langen rhombischen Lamellen, welche Goldglanz besitzen und bei 235° schmelzen. Es läfst sich von bromärmeren Verbindungen nur schwierig trennen und wird in reinem Zustande am leichtesten durch Eisenchlorid aus dem *Tribromtoluhydrochinon*, $C_6Br_3(CH_3)(OH)_2$, erhalten, welches aus verdünntem Alkohol in weifsen oder schwach rosa gefärbten, bei 201 bis 202° schmelzenden Nädelchen krystallisirt. — Ein *Tribromtoluchinonanilid* konnte in reinem Zustande nicht gewonnen werden; die glänzenden schwarzen Nadeln, die sich beim Erhitzen von Tribromtoluchinon mit Anilin abscheiden, scheinen aus einem Gemenge verschiedener Anilide zu bestehen.

(1) Gazz. chim. ital. **12**, 225. — (2) Gazz. chim. ital. **12**, 469.

— *Dibromtoluchinon*, $C_6HBr_2(CH_3)O_2$, findet sich in den alkoholischen Laugen der Tribromverbindung. Es wird am besten isolirt durch fractionirtes Umkrystallisiren der in diesen Lösungen enthaltenen Substanzen aus verdünnter Essigsäure, von welcher es nur schwierig aufgenommen wird. Es bildet glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 85°. In etwas beträchtlicherer Menge tritt es beim Bromiren ätherischer Lösungen von Toluchinon auf. — Neben anderen nicht näher untersuchten Substanzen entsteht das Tribromtoluchinon, wenn Schwefelsäure, Bromkalium und Braunstein oder wenn Brom und Jod gleichzeitig auf Kresol einwirken.

C. Liebermann und P. Jacobson (1) veröffentlichen in ausgedehnter Abhandlung Ihre Untersuchungen über *Constitution und Entstehung des β-Naphtochinons* (2).

Nach Ch. E. Groves (3) besitzt die von Liebermann (4) empfohlene Methode zur Gewinnung von *β-Naphtochinon* vor derjenigen, welche Groves und Stenhouse angegeben haben (5), keine Vorzüge. Groves empfiehlt, die erstere dahin abzuändern, dafs man das β-Naphtolorange nur mit der, nachstehender Gleichung entsprechenden Menge Zinnchlorür reducirt : $NaOC_{10}H_6N_2C_6H_4SO_3Na + 2SnCl_2 + 7HCl = HOC_{10}H_6NH_3Cl + NH_2C_6H_4SO_3H + 2NaCl + 2SnCl_4$, worauf *salzs. Amido-β-Naphtol* gemischt mit Sulfanilsäure auskrystallisirt; werden diese beiden mit verdünnter Natronlauge, und dann, um den Ueberschuſs der letzteren zu neutralisiren, mit Natriumdicarbonat behandelt, so bleibt Amido-β-Naphtol zurück und kann leicht gereinigt werden. — Als zu besserer Ausbeute führend empfiehlt Groves überdies den folgenden Weg. β-Naphtol wird in Nitroso-β-naphtol verwandelt, dieses in verdünnter Sodalösung aufgenommen und dann wird zu der filtrirten Lösung concentrirte Sodalösung hinzugefügt. Das grüne Natriumsalz, welches sich dabei ausscheidet, läſst sich durch Schwefelwasser-

(1) Ann. Chem. **211**, 361; Monit. scientif. [7] **12**, 744. — (2) JB. f. 1876, 403; f. 1881, 478, 645, 646. — (3) Chem. News **45**, 267. — (4) JB. f. 1881, 645. — (5) JB. f. 1877, 580.

stoff sehr leicht zu Amido-β-naphtol reduciren und zwar ist die Ausbeute an diesem fast doppelt so grofs wie nach der ersten Methode. — *α-Naphtolorange* ist nach Groves keine einheitliche Verbindung und läfst sich zur Darstellung von α-Naphtochinon nicht benutzen (1). — Zur Darstellung von *α-* und *β-Naphtochinon* empfiehlt Groves, die entsprechenden Amidophenole nicht mit Chromsäure, sondern mit Eisenchlorid zu oxydiren. — Meldola (2) fand es zweckmäfsig, das *β-Naphtolorange* mit Schwefelammonium zu reduciren.

Th. Zincke (3) hat die Untersuchung von *β-Naphtochinonanilid* (4) fortgesetzt. Zur Darstellung der *Salze* desselben, denen die Formel $C_{16}H_{10}R'NO_2$ zuzukommen scheint, geht man am besten vom Natriumsalz aus, welches man durch Auflösen der entsprechenden Mengen Natrium und Anilid in Alkohol gewinnt. Durch Behandeln des Silbersalzes mit Säurechloriden oder -bromiden entsteht im Wesentlichen α-Naphtochinonanilid; Jodalkyle wirken verharzend auf das Salz. Chinonanilidäther lassen sich am besten durch Erhitzen der alkoholischen Lösung des Natriumsalzes mit überschüssigem Bromalkyl darstellen. Der *β-Naphtochinonanilid-Methyläther*, $C_{16}H_{11}NO_2(CH_3)$, besteht aus gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 150 bis 151°; der *Isopropyläther* schmilzt bei 99 bis 100°; der *Propyläther* ist dem Aethyläther (5) sehr ähnlich und besitzt auch den gleichen Schmelzpunkt wie dieser. Der Benzyläther und Aether zweiwerthiger Alkohole konnten nicht erhalten werden. Gegen Alkalien zeigen sich diese Aether sehr beständig; durch Säuren werden sie in noch nicht völlig aufgeklärter Weise angegriffen, unter Bildung von β-Naphtochinondianilid, α-Naphtochinonmonanilid und neuen Verbindungen. — Concentrirte Salpetersäure wirkt nitrirend, Brom bromirend auf das β-Naphtochinonanilid. Leitet man *salpetrige Säure* zu dem in Alkohol suspendirten Anilid, so geht dieses allmählich in Lösung und hierauf scheidet

(1) JB. f. 1881, 644. — (2) Chem. News **45**, 267. — (3) Ber. 1882, 279. — (4) JB. f. 1881, 636, 644, 645, 647. — (5) JB. f. 1881, 637.

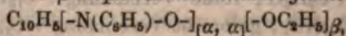
sich eine rothe krystallinische Verbindung aus. Unterbricht man das Einleiten bevor sich alles Anilid gelöst hat, so entsteht eine in weifsen Nadeln krystallisirende Substanz, welche beim Erwärmen für sich oder mit Essigsäure unter Verlust von Alkohol in den rothen Körper übergeht. Letzterer schmilzt bei 245°, ist gegen Säuren sehr beständig, wird aber von Alkalien und von Reductionsmitteln sehr leicht angegriffen und von jenen in eine gelbe, bei 217° schmelzende, von diesen in eine blaue und schliefslich in eine weifse Verbindung übergeführt. Das Acetylderivat der blauen Verbindung schmilzt bei 215°. Durch Salpetersäure wird die blaue Verbindung in einen gelbrothen, bei 275° schmelzenden Körper verwandelt, welcher bei der Reduction wieder in die blaue Verbindung zurückgeht. Die Zusammensetzung dieser Substanzen ist noch nicht festgestellt (1). — *β-Naphtochinon-p-toluidid* und *β-Naphtochinon-o-toluidid* gleichen in ihrem Verhalten vollständig dem Anilid; der *Aethyläther* der Paraverbindung schmilzt bei 132 bis 133°.

Auch L. Elsbach (2) beschreibt stickstoffhaltige Derivate der *Naphtochinone*. — *β-Naphtochinon-p-Toluidid*, $C_{17}H_{13}NO_2$, krystallisirt in rothgefärbten, grünlich glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 246°; es ist in Aether und kaltem Alkohol schwer, in heifsem Alkohol und Eisessig leicht löslich, in concentrirter Schwefelsäure löst es sich, ohne verändert zu werden, mit rother Farbe. Von verdünnter Natronlauge wird es schon in der Kälte gelöst; auf Zusatz von Salzsäure scheidet es sich aus dieser Lösung in Form feiner rother Nadeln wieder ab. — *α-Naphtochinon-p-toluidid* schmilzt bei 202 bis 203° und gleicht im Allgemeinen, bis auf seine Unlöslichkeit in Natronlauge, der vorher beschriebenen Verbindung, aus welcher es durch zweistündiges Erhitzen derselben mit Eisessig auf 120° erhalten werden kann.

(1) Die angeführten analytischen Zahlen entsprechen sehr annähernd den folgenden von Zincke gegebenen Formeln : weifse Verbindung : $C_{16}H_{10}(NO)NO_2$ + $^1/_2$ oder 1 C_2H_6O ; rothe Verbindung : $C_{16}H_{10}(NO)NO_2$; blaue Verbindung : $C_{16}H_{10}(NH_2)NO_2$; gelbrothe Verbindung : $C_{16}H_9(NH)NO_2$; gelbe Verbindung : $C_{16}H_9N_2O$ (vgl. S. 786). — (2) Ber. 1882, 685, 1810.

Es bildet sich auch, wenn Oxynaphtochinon mit p-Toluidin in alkoholischer oder essigsaurer Lösung erhitzt wird. — Durch verdünnte Salzsäure wird das β-Toluidid bei 130° in Oxynaphtochinon und Toluidin gespalten. — *β-Naphtochinon-o-Toluidid*, $C_{17}H_{13}NO_2$, durch kurzes Erhitzen einer alkoholischen Lösung gleicher Theile β-Naphtochinon und o-Toluidin dargestellt, krystallisirt in feinen rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 240°. Die α-Verbindung konnte auf analoge Weise nicht dargestellt werden, wohl aber durch Erhitzen von Oxynaphtochinon mit der doppelten Menge o-Toluidin in alkoholischer Lösung. *α-Naphtochinon-o-Toluidid*, $C_{17}H_{13}NO_2$, besteht aus feinen hellrothen Nadeln und schmilzt bei 140 bis 142°. Durch Salzsäure wird die β-Verbindnng in Oxynaphtochinon und die Base gespalten, durch Eisessig bei 150° dagegen nicht verändert. — *β-Naphtochinonäthylanilid*, $C_{18}H_{15}NO_2 = C_{10}H_5[N(C_6H_5, C_2H_5)]_{[\alpha]}[-O-O-]_{[\alpha,\beta]}$ (1), krystallisirt aus Alkohol in dunkelrothen Krystallnadeln, welche bei 165° schmelzen. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und wird aus dieser Lösung nicht durch Wasser, wohl aber durch Ammoniak ausgeschieden. Kalte verdünnte Natronlauge löst diese Verbindung nicht auf; Salzsäure bewirkt Spaltung in Oxynaphtochinon und Aethylanilin. — *α-Naphtochinonäthylanilid*, $C_{10}H_5[-O-O-]_{[\alpha,\alpha]}[NC_8H_{10}]_{[\beta]}$, bildet sich neben einem *α-Dinaphtodichinon*, $C_{20}H_{10}O_4$, welches sich in gelbgrünen Krystallen ausscheidet, wenn eine Lösung von 2 Thln. α-Naphtochinon und 3 Thln. Aethylanilin in 5 Thln. Eisessig bis zum Sieden erhitzt wird und setzt sich beim Verdunsten der filtrirten Lösung in dunkelvioletten Nadeln ab; es schmilzt bei 155°, ist unlöslich in Wasser und verdünnter Natronlauge, dagegen löst es sich in Alkohol und Eisessig mit violetter, in Aether mit rosa Farbe. Durch concentrirte Natronlauge wird das Aethylanilid zum Theil reducirt; die so entstehende Substanz geht mit gelber Farbe in Lösung und oxydirt

(1) Isomer mit dem *β-Naphtochinonanilidäthyläther* :


$C_{10}H_5[-N(C_6H_5)-O-]_{[\alpha,\alpha]}[-OC_2H_5]_{\beta}$,

vgl. diesen Bericht S. 782.

sich bei Luftzutritt sehr leicht unter Rückbildung von Aethylanilid. — *Chlorwasserstoffs. α-Naphtochinonäthylanilid*, $C_{18}H_{15}NO_2 . HCl$, hellgelbe Krystallnadeln, schmilzt bei 225 bis 230° unter Zersetzung; es ist in Aether unlöslich und erleidet durch Wasser und durch Alkohol vollständige Dissociation. Elsbach empfiehlt, zur Reinigung der Base diesen Umstand zu benutzen, vorzüglich wenn es sich darum handelt, dieselbe von α-Naphtochinonanilid zu trennen, dessen salzs. Salz von Aether leicht gelöst wird. — *α-Dinaphtodichinon*, $C_{20}H_{10}O_4$, löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmittel nicht; von rauchender Salpetersäure wird es mit tief rother Farbe aufgenommen und durch Eisessig und Zinkstaub reducirt. — Das zur Darstellung dieser Verbindungen dienende Aethylanilin war durch Ueberführung in das *Acetyläthylanilin*, $C_6H_5N(C_2H_5)(C_2H_3O)$, welches bei 51 bis 53° schmilzt, gereinigt worden.

Von Th. Zincke und F. Brauns (1) liegen gleichfalls Mittheilungen über Derivate des *β-Naphtochinon-p-toluidids* vor. Der *Methyläther* desselben, $C_{17}H_{12}NO_2 . CH_3$, schmilzt bei 150°, der *Aethyläther* bei 135 bis 137° (vergl. S. 783 die frühere Angabe), der *Isopropyläther* bei 137 bis 139°; diese Aether bestehen aus rothen Nadeln; durch heifse Essigsäure werden sie leicht in Ditoluid verwandelt, durch concentrirte Schwefelsäure in β-Naphtochinontoluidid und durch Salzsäure in Oxynaphtochinon übergeführt. Beim Behandeln des Aethyläthers mit concentrirter Salpetersäure entsteht eine krystallisirende gelbe Substanz vom Schmelzpunkt 177 bis 179°. — Die Einwirkung von *salpetriger Säure* verläuft ähnlich wie beim β-Naphtochinonanilid (S. 782). Zuerst entsteht eine alkoholhaltige *Nitrosoverbindung*, welche beim Erhitzen in diese letztere übergeht. Die Nitrosoverbindung, $C_{34}H_{22}N_4O_6$, besteht aus rothen Krystallen und läfst sich zu einer blauen Verbindung $C_{34}H_{26}N_4O_4$ reduciren, deren Tetracetylderivat $C_{42}H_{34}N_4O_8$ (2) bei 190 bis 191° schmilzt. Durch Oxydation bildet sich aus dem blauen Körper ein gelbrother $C_{34}H_{22}N_4O_4$, aus dem sich ersterer durch Reduction wieder

(1) Ber. 1882, 1969. — (2) Im Original findet sich $C_{42}H_{46}N_4O_8$.

gewinnen läfst. Auch kann aus dem Nitrosotoluidid durch Natronlauge eine gelbe, bei 224° schmelzende und durch Oxydation eine gelbliche, bei 212 bis 214° schmelzende Substanz gewonnen werden. — Für die entsprechenden Derivate des Anilids giebt Zincke jetzt folgende Formeln : Nitrosoverbindung $C_{32}H_{18}N_4O_6$; gelbrothe Verbindung $C_{32}H_{18}N_4O_4$; blaue Verbindung $C_{32}H_{22}N_4O_4$ (vgl. S. 783).

Nach Th. Zincke (1) kann *β-Naphtochinondianilid*, $C_{10}H_5[O_{[\alpha]}, NC_6H_{5[\alpha]}, NHC_6H_{5[\beta]}]$ (2), durch Erhitzen einer essigsauren Lösung von *β-Naphtochinonanilid* mit *Anilin* in ganz glatter Reaction und ferner in derselben Weise aus *Oximidonaphtol*, $C_{10}H_5[O_{[\alpha]}(NH)_{[\alpha]}(OH)_{[\beta]}]$, oder salzs. *Diimidonaphtol*, $C_{10}H_5[O_{[\alpha]}(NH)_{[\alpha]}NH_{2[\beta]}]$, erhalten werden. Es schmilzt nach Zincke's jetziger Angabe bei 179 bis 180° und wird von Essigsäure und concentrirter Schwefelsäure mit tief violetter Farbe aufgenommen. Seine *Salze* besitzen eine goldgrüne bis schwarzviolette Farbe und starken Metallglanz; sie sind in Alkohol ohne Veränderung löslich; von Wasser werden die meisten von ihnen in freie Säure und Base zerlegt. Das *salzs.* Salz, $C_{22}H_{16}N_2O . HCl$, giebt mit Quecksilberchlorid, Zinnchlorid, Goldchlorid, Platinchlorid und Zinkchlorid gut krystallisirende Doppelsalze, welche von viel Wasser zerlegt werden. Das *Chloroplatinat*, $(C_{22}H_{16}N_2O . HCl)_2PtCl_4$, besteht aus kleinen Nädelchen, das *Zinkdoppelsalz*, $(C_{22}H_{16}N_2O . HCl)_2ZnCl_2$, aus breiten Blättern oder compacteren Krystallen. Das bromwasserstoffs. Salz gleicht dem salzsauren; das *Jodid*, $C_{22}H_{16}N_2O . HJ$, krystallisirt in compacten schwarzen Nädelchen, das *Nitrat* in schwarzbraunen Blättchen, welche letztere in salpetersäurehaltigem Wasser kaum löslich sind. Das *Sulfat* besitzt die Formel $C_{22}H_{16}N_2O . H_2SO_4$. Gegen Alkalien und gegen alkoholische Schwefelsäure ist das Dianilid sehr beständig; Salpetersäure und salpetrige Säure wirken substituirend; reducirende Mittel verursachen die Bildung farbloser, wenig beständiger Verbindungen.

(1) Ber. 1882, 481. — (2) Vgl. Goës, JB. f. 1880, 692 und ferner JB. f. 1881, 648.

A. Plagemann (1) fand, daſs bei der Einwirkung von *primären Aminen* auf *Dichlornaphtochinon*, $C_{10}H_4Cl_2O_2$, sich *Chlornaphtochinonamide* bilden, welche durch Alkalien oder Säuren sehr leicht in das betreffende Amin und *Chloroxynaphtochinon*, $C_{10}H_4ClO_2(OH)$, gespalten werden. *Chlornaphtochinon-methylamid* schmilzt bei 150°, das *-äthylamid* bei 110°, das *-anilid* bei 207 bis 208°; letzteres, in kupferrothen, metallisch glänzenden Nadeln krystallisirend, ist in Alkohol schwer, in heiſsem Eisessig leicht, in Alkalien mit tief violetter Farbe löslich; es entsteht auch beim Erhitzen von *Chloroxynaphtochinon* mit *Anilin*. Durch Nitrirung desselben (mit Salpetersäure oder salpetriger Säure) entsteht *Chlornaphtochinon-p-nitranilid*, $C_{10}H_4ClO_2NHC_6H_4NO_2$, welches auch aus Dichlornaphtochinon und p-Nitranilin dargestellt werden kann. Es schmilzt bei 282° und krystallisirt in ziegelrothen Nadeln. *Chlornaphtochinon-m-nitranilid* schmilzt bei 245°; die Orthoverbindung konnte nicht erhalten werden. — *Chlornaphtochinon-p-bromanilid*, $C_{10}H_4ClO_2-NHC_6H_4Br$, schmilzt bei 262°. — *Chlornaphtochinon-p-toluidid*, $C_{10}H_4ClO_2-NHC_7H_7$, schmilzt bei 196°, die *Nitro*verbindung $C_{10}H_4ClO_2NHC_7H_6NO_2$ bei 236 bis 240°, das *Bromid* $C_{10}H_4ClO_2NHC_7H_6Br$ bei 185°. — *Chlornaphtochinon-o-toluidid* schmilzt bei 152°, die *Nitro*verbindung bei 230°, das *Bromid* bei 212°. — *Chlornaphtochinon-dimethylamid* schmilzt bei 85°; die *Diäthyl*verbindung ist harzig — *Diphenylamin* scheint auf *Dichlornaphtochinon* ohne Wirkung zu sein.

F. R. Japp und F. W. Streatfeild (2) beschrieben einige Condensationsproducte, welche aus Aldehyden und Chinonen bei Gegenwart von Ammoniak entstehen (3). — Aus *Salicylaldehyd* und *Phenanthrenchinon* wurde *Anhydrosalicyldiamidophenanthren*, $C_{14}H_8=[-NH-,-N=]\equiv C-C_6H_4OH$, erhalten. Es schmilzt bei 270 bis 276° unter Schwärzung, ist in Alkohol, Wasser und Petroläther schwer, in Aether, heiſsem Amylalkohol und Eisessig leicht löslich; auch von Alkalien wird es aufge-

(1) Ber. 1882, 484; Inaugural-Dissertation. Marburg 1882. — (2) Chem. Soc. J. 41, 146, 270. — (3) Vgl. JB. f. 1881, 653.

nommen und aus diesen Lösungen durch Kohlensäure wieder abgeschieden. In wässeriger Salzsäure löst es sich nicht; mit ätherischer scheint es ein sehr unbeständiges Salz zu geben. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist schmutzig violett und fluorescirt grünblau. Von schmelzendem Alkali und von Reductionsmitteln wird diese Anhydroverbindung erst bei Temperaturen angegriffen, bei denen völlige Zersetzung stattfindet; erhitzt man sie mit Benzoësäureanhydrid circa bis zum Siedepunkt der Benzoësäure, so bildet sich ein *Benzoylderivat* $C_{21}H_{13}(C_7H_5O)N_2O$, welches aus Benzol in Nadeln oder cubischen Formen krystallisirt und bei 218 bis 220° schmilzt. Ein Acetylderivat liefs sich nicht darstellen. — *Anhydro-p-Oxybenzoyldiamidophenanthren,* $C_{21}H_{14}N_2O$, krystallisirt in weifsen Nadeln, welche bei 300° sich schwärzen und bei 350° schmelzen. In heifsem Eisessig und Amylalkohol löst es sich leicht; von den übrigen organischen Lösungsmitteln wird es fast nicht aufgenommen. In Natronlauge löst es sich und wird aus derselben durch Säuren wieder abgeschieden. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es keine Farbenreaction; Versuche, es zu reduciren, blieben resultatlos. Das *Acetylderivat,* $C_{21}H_{13}(C_2H_3O)N_2O$, krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 207 bis 208,5°. — *o-Methoxybenzaldehyd* wirkt bei Gegenwart von Ammoniak unter Bildung wesentlich zweier Substanzen auf Phenanthrenchinon ein; es entstehen *Anhydro-o-methoxybenzoyldiamidophenanthren*, $C_{22}H_{16}N_2O$, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 207 bis 208,5° — diese Verbindung kann durch Salzsäure bei 200° in *Anhydrosalicyldiamidophenanthren* und Chlormethyl gespalten werden — und *o-Methoxybenzenylamidophenanthrol,* $C_{14}H_8{=}[-O-,-N{=}]{\equiv}C-C_6H_4OH$, weifse Nadeln, die bei 144,5 bis 145,5° schmelzen. Erstere Verbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer, letztere mit grüner Farbe; beide sind in verdünnten Säuren und Basen unlöslich. — *Benzochinon* und *α-* und *β-Naphtochinon* geben mit *Benzaldehyd* und *Ammoniak* nur braune harzige Verbindungen; aus *Chrysochinon, Benzaldehyd* und *Ammoniak* entstand bei 100° *Benzenylamidochrysol,* $C_{18}H_{10}{=}[-O-,-N{=}]{\equiv}C-C_6H_5$, welches aus Benzol in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt

259 bis 265° krystallisirt; durch Sublimation erhält man die Verbindung weifs.

Nach F. R. Japp und F. W. Streatfeild (1) verwandelt sich fein gepulvertes *Phenanthrenchinon* (5 Thle.) in Berührung mit *Aceton* (6 Thln.) und concentrirtem wässerigem *Ammoniak* (4 Vol.-Thln.) in ein weifses krystallinisches Pulver von *Phenanthren-Acetonchinimid*, $C_{17}H_{15}NO_2$, welches durch Waschen mit Aether und vorsichtiges Umkrystallisiren aus einer Mischung von Aceton und Ammoniak gereinigt werden kann. In alkoholischer Lösung zersetzt sich diese Verbindung, welche bei 130° schmilzt, aber schon bei 120° sich dunkler färbt, sehr leicht; durch Essigsäureanhydrid entsteht aus ihr Phenanthrenchinon; durch Salzsäure und Essigsäure, am besten durch Oxalsäure und Ameisensäure, wird sie in Ammoniak und *Phenanthren-Acetonchin* $C_{17}H_{14}O_3$ gespalten. Bei Anwendung von Salzsäure entsteht zuerst eine grüne Lösung, aus der sich nach und nach ein blauer Niederschlag und dann, nach Zusatz von Wasser, weifse Nadeln des Acetonchins absetzen. Dieses schmilzt bei 89,5 bis 90°, ist in Wasser nicht, in Aether, Alkohol und Aceton leicht löslich und spaltet sich sehr leicht in Phenanthrenchinon und Aceton; so beim Kochen mit Wasser und Alkohol, oder beim Erhitzen für sich auf 200°. Leitet man in seine ätherische Lösung Ammoniak, so scheidet sich das Acetonchinimid aus. — Das Acetonchin entsteht überdiefs neben anderen Producten beim Erhitzen von *Phenanthrenchinon* mit überschüssigem *Aceton* auf 200°. — Auf theoretische Betrachtung über die Constitution der beiden neuen Verbindungen, sowie auf experimentelle Details mufs verwiesen werden. — Ebenso mufs diefs (im Anschlufs hieran und von Untersuchungen Japp's und Robinson's (2)) auch geschehen mit den theoretischen Betrachtungen Fr. R. Japp's (3) über die Constitution des *Lophins*, *Amarins* und *Glyoxalins*. An thatsächlichem Material findet sich in der ausgedehnten Abhandlung nur eine Vorschrift zur *Darstellung* von

(1) Chem. Soc. J. **41**, 270. — (2) Dieser JB. S. 562; siehe auch Radziszewski, daselbst S. 568 f. — (3) Ber. 1882, 2411 bis 2421.

Lophin, nach welcher gleiche Moleküle von Benzil und Benzaldehyd mit starkem wässerigem Ammoniak auf 150° erhitzt werden sollen, und ferner die Beobachtung, daſs *Lophin* beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (1 Thl.), rauchender Salzsäure (4 Thln.) und amorphem Phosphor sich unter Bildung von Benzoësäure spaltet.

Von C. Liebermann (1) liegt eine umfangreiche Veröffentlichung über *Reductionsversuche in der Anthrachinonreihe* vor, die von Ihm zum Theil in Gemeinschaft mit Anderen ausgeführt sind und über welche bereits früher berichtet worden ist (2).

H. Römer (3) konnte nach der von Claus und Hertel angegebenen Vorschrift (4) ein reines, anthrachinonfreies *Nitroanthrachinon*, ja überhaupt einen einheitlichen Nitrokörper nicht erhalten, dagegen gelang es Ihm, ein *o-Mononitrochinon* durch Eintragen von Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,48 (4,5 Thle.) in eine Lösung von Anthrachinon (10 Thln.) in concentrirter Schwefelsäure darzustellen. Nach ein bis zwei Tagen wurde Wasser zu dem Gemisch gefügt und der aus drei Verbindungen bestehende Niederschlag nach einer der folgenden Methoden weiter verarbeitet. Entweder erschöpfte man ihn mit Aether und destillirte vom Auszug den Aether bis zur Bildung von Krystallen des Mononitroanthrachinons ab, oder man kochte ihn mehrmals mit sehr geringen Mengen von Alkohol aus; die zweite Auskochung und die ihr folgenden lieferten beim Erkalten Krystalle der neuen Verbindung. *o-Mononitroanthrachinon*, $C_{14}H_7O_2NO_2$, krystallisirt in gelben, stark glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 220°, sublimirt in gelben, sägeförmigen Blättchen, ist in Alkohol, Aether und Eisessig schwer, in Wasser nicht löslich und wird von Benzol, Chloroform, concentrirter Schwefelsäure, Nitrobenzol und Anilin mit gelber oder gelbrother Farbe aufgenommen. Schwefelammonium und Zinnoxydulkali reduciren diese Verbindung sehr leicht zu

(1) Ann. Chem. **212**, 1 bis 121. — (2) JB. f. 1875, 454; f. 1876, 431, 459 ff.; f. 1877, 589, 594; f. 1878, 610, 668, 857; f. 1879 544, 588; f. 1880, 740; f. 1881, 368, 618. — (3) Ber. 1882, 1786. — (4) JB. f. 1881, 651.

o-Amidoanthrachinon, $C_{14}H_7O_2NH_2$, welches aus verdünnter Salzsäure in rubinrothen, irisirenden Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei 241°, sublimirt ohne Verkohlung in tief rothen Nadeln, löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. leicht, in Wasser fast nicht, und giebt mit concentrirter Salzsäure ein weifse Nadeln bildendes salzsaures Salz, welches indessen durch Wasser sofort in Base und Säure zerlegt wird. Es ist isomer mit dem von v. Perger und Dittrich (1) beschriebenen m-Amidoanthrachinon und nicht identisch mit der durch Böttcher und Petersen (2) sowie durch Claus und Hertel (3) dargestellten Verbindung. — *Acetyl-o-amidoanthrachinon*, $C_{14}H_7O_2NH(C_2H_3O)$, besteht aus orangerothen Nadeln vom Schmelzpunkt 202°; durch heifse verdünnte Salzsäure wird es in Essigsäure und die Base gespalten. — Da sich *o-Amidoanthrachinon* in Eisessiglösung durch concentrirte Schwefelsäure und Kaliumnitrit in *Erythro-oxyanthrachinon* (4), $C_{14}H_7O_2(OH)$, überführen läfst, so gehört es wahrscheinlich, wie dieses, zur Orthoreihe der Anthracenverbindungen.

C. Liebermann und A. Hagen (5) haben aus dem Farbstoffe, welcher beim raschen Erhitzen von *Dinitroanthrachinon* (je 20 bis 30 g) mit der 15 fachen Menge concentrirter *Schwefelsäure* auf 200° neben Phtalsäure und deren Anhydrid entsteht (6), ein Gemenge von *Amidoerythrooxyanthrachinon*, $C_{14}H_9NO_3$ (7), und *Amidopurpuroxanthin*, $C_{14}H_9NO_4$, in folgender Weise isolirt. Aus dem mit Wasser gefällten und gewaschenen Farbstoffe wurden zuerst die in heifsem Barytwasser löslichen Theile abgeschieden und aus diesen alsdann diejenigen, welche nur von kaltem Barytwasser aufgenommen werden. Aus letzterem besteht das obige Gemenge; es krystallisirt aus Alkohol in dunkel-

(1) JB. f. 1879, 768; vgl. auch diesen Bericht, Liebermann und Bollert. — (2) JB. f. 1872, 663. — (3) JB. f. 1881, 651. — (4) JB. f. 1874, 542; f. 1877, 586; f. 1878, 611, 659; f. 1879, 588. — (5) Ber. 1882, 1801. — (6) JB. f. 1871, 544; f. 1872, 480; vgl. auch deutsches R. Patent 6926 (1878); die Farbstoffbildung wird durch Zusatz von Zink oder Einleiten von schwefliger Säure beschleunigt. — (7) JB. f. 1878, 659.

grün cantharidenglänzenden Nädelchen, ist in heifsem Wasser, Alkohol und Benzol mit rother Farbe löslich und färbt Beizen nicht an, Seide dagegen schön roth. Beim Erhitzen mit Salzsäure entstehen aus ihm Ammoniak und stickstofffreie, alizarin- oder purpurinähnliche Farbstoffe; durch salpetrige Säure erhält man, neben in Alkohol schwer löslichen braunen Substanzen, *Erythrooxyanthrachinon*, $C_{14}H_8O_3$ (vergl. S. 791) und *Purpuroxanthin*, $C_{14}H_8O_4$ (1). — *Acetylerythrooxyanthrachinon*, $C_{14}H_7O_2(C_2H_3O_2)$, krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln und schmilzt bei 176 bis 179°.

Nach S. E. Simon (2) spaltet sich *Dinitrooxyanthrachinon*, $C_{14}H_5O_2(OH)(NO_2)_2$ (3), beim Erhitzen seiner alkalischen Lösungen unter Wasseraufnahme in salpetrige Säure und *Mononitroalizarin (Alizarinorange)*, $C_{14}H_5O_2(OH)_2NO_2$ (4). — *Dinitrooxyanthrachinonäthyläther*, $C_{14}H_5O_2(NO_2)_2(OC_2H_5)$, krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln oder Blättern vom Schmelzpunkt 158°, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grünlich-gelber Farbe und wird von concentrirter Sodalösung unter Bildung von Alizarinorange zerlegt.

H. Brunck und C. Gräbe (5) beschreiben eine *Natriumdisulfitverbindung des Alizarinblau's* (6), $C_{17}H_9NO_4 . 2SO_3NaH$, als *lösliches Alizarinblau* oder *Alizarinblau S*. Um dieselbe darzustellen vermischt man Paste des gewöhnlichen Alizarinblau's von 10 bis 12 Proc. Trockengehalt mit 20 bis 30 Proc. einer Natriumdisulfitlösung vom spec. Gewicht 1,25, filtrirt nach 8 bis 14 Tagen von unverändertem Alizarinblau ab und läfst das Destillat entweder verdunsten, oder versetzt es mit Kochsalz. In beiden Fällen erhält man das Alizarinblau S als rothbraunes, aus mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver, welches sich in Wasser unter partieller Dissociation sehr leicht, in Alkohol nur wenig löst und selbst bei 150° noch beständig ist. Beim

(1) JB. f. 1870, 1247; f. 1874, 487, 915; f. 1876, 460. — (2) Ber. 1882, 692; Monit. scientif. [3] **12**, 515. — (3) Ber. 1881, 464. — (4) JB. f. 1876, 459; f. 1877, 586; f. 1879, 399. — (5) Ber. 1882, 1783; deutsches Reichspatent Nr. 17695. — (6) JB. f. 1880, 744.

Erwärmen der wässerigen Lösung auf 60 bis 70° scheidet sich Alizarinblau aus; der Chromlack desselben bildet sich, wenn vorher essigsaures Chrom zu der Lösung gesetzt worden war. Zur Darstellung von Druckfarben verwendet man 12 Thle. einer Lösung von 1 Thl. Stärke in 10 Thln. Wasser, 3 bis 4 Thle. einer Chromacetatlösung von 10° Beaumé und 1,5 bis 2 Thle. Alizarinblau S. Die durch Dämpfen erzielte Farbe ist ebenso schön und echter als wie die mit Indigo erhaltene. — Die Fähigkeit des Alizarinblaus, sich mit Disulfit zu verbinden, scheint durch den Stickstoff bedingt zu sein, da dieselbe wohl dem *Chinolin*, aber nicht auch dem Alizarin und den Purpurinen — wie Brunck und Gräbe nachwiesen — zukommt.

E. Börnstein (1) hat das bei einer bestimmten technischen Verarbeitungsweise des Anthracens zu Anthrachinon in grofsen Mengen als Nebenproduct entstehende *Methylanthrachinon*, $C_{15}H_{10}O_2$, untersucht (2). Es krystallisirt aus Alkohol in feinen verfilzten Nadeln von goldgelber Farbe, schmilzt bei 175 bis 176° und giebt bei der Reduction mit Zinkstaub und Ammoniak neben anderen Producten (Methylhydroanthranol) ein bei 203° schmelzendes *Methylanthracen*. Das letztere wird durch Chromsäure (in Eisessiglösung) zu Anthrachinoncarbonsäure (3), Anthrachinon und Methylanthrachinon oxydirt und von Brom in ein *Bromid* $C_{15}H_{10}Br_2$ verwandelt, dessen goldgelbe kleine Nadeln bei 148° schmelzen. — Unter den Reductionsproducten des Methylanthrachinons findet sich eine bei 217 bis 218° schmelzende, in Ligroïn schwer lösliche Substanz, deren Zusammensetzung der Formel $C_{30}H_{22}O_2$ entspricht. — Börnstein vermuthet, dafs das beschriebene Methylanthrachinon mit dem von Fischer (4) sowie von Liebermann und Seidler (5) dargestellten isomer sei.

(1) Ber. 1882, 1820. — (2) JB. f. 1877, 387, 655; f. 1878, 815. — (3) JB. f. 1880, 983. — (4) JB. f. 1875, 501. — (5) JB. f. 1878, 668.

Säuren der Fettreihe.

M. Nencki (1) wendet sich gegen zwei Publicationen. Die eine, von G. Fraude (2), wird gegenüber derjenigen von Wittenberg (3) über denselben Gegenstand als sehr oberflächlich dargelegt und bezüglich der andern, von S. Damm und L. Schreiner (4) herrührenden, nachgewiesen, daſs die meisten der darin als neu beschriebenen Producte bereits bekannt sind (5).

A. Fock (6) hat die krystallographische Untersuchung von *Teraconsäure* (7), *γ-Acetobuttersäure* (8), *Natriumaconat* (9) und *oxyvalerians. Silber* (10) auch an dem unten angeführten Orte mitgetheilt.

W. Roser's (11) Mittheilung über die *Wasserabspaltung innerhalb des Moleküls* enthält keine neuen Thatsachen.

L. Balbiano und A. Alessi (12) fanden, daſs eine heiſse Lösung von *Oxalsäure* durch anhaltende Einwirkung des vermittelst des Gladstone-Tribe'schen Kupferzinkelementes entwickelten elektrolytischen Wasserstoffs zu *Glycolsäure* reducirt wird, jedoch nicht in gröſserem Betrage als durch die gewöhnlichen Reductionsmittel (die Ausbeute betrug 7 Proc. der theoretischen). Viel geringfügiger (1$^1/_2$ Proc.) war die Reduction des neutralen oxals. Natrons, gar nicht bemerkbar die des neutralen *bernsteins.* Natrons. Bernsteinsäure wurde auch durch Zink und Schwefelsäure, sowie durch Natriumamalgam in alkalischer oder saurer Flüssigkeit nicht reducirt.

Nach einer weiteren (13) Mittheilung von A. Cahours und E. Demarçay (14) bilden sich bei der Destillation der

(1) J. pr. Chem. [2] **25**, 268. — (2) JB. f. 1881, 549. — (3) Daselbst, 550. — (4) Dieser JB. techn. Chem. — (5) Nencki und Sieber, JB. f. 1881, 528; Rosicki, JB. f 1880, 647, 799; Reichl, JB. f. 1876, 447; Barth und Weidel, JB. f. 1877, 562. — (6) Zeitschr. Kryst. **7**, 59 bis 61. — (7) JB. f. 1881, 737. — (8) Wolff, dieser JB. weiter unten. — (9) Beer, daselbst, weiter unten. — (10) JB. f. 1881, 742. — (11) Ber. 1882, 1322. — (12) Gazz. chim. ital. **12**, 190. — (13) JB. f. 1880, 760. — (14) Compt. rend. **94**, 610.

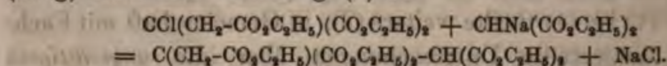
rohen Fettsäuren im überhitzten Wasserdampfstrom auch *zweibasische Fettsäuren*. Zur Trennung derselben wurde der Methyläther dargestellt und fractionirt destillirt. Eine bei 195 bis 200° siedende Fraction war reiner *Sebacinsäure-Methyläther*, eine bei 160 bis 165° siedende ein Gemisch des letzteren *mit Korksäure-Methyläther*. Zur Trennung der beiden Säuren wurden sie geschmolzen, auf 125° abgekühlt, der erstarrte Antheil zwischen Fließpapier bei 128 bis 130° gehalten und so durch Absaugung des Flüssigen der Schmelzpunkt auf 139 bis 140° erhöht. Nach Wiederholung der Operation wurde die so erhaltene Korksäure noch durch mehrmalige Behandlung mit zur Lösung unzureichenden Mengen von Aether gereinigt (Schmelzpunkt 140°).

R. Fittig (1) theilte weitere (2), in Gemeinschaft mit Fachgenossen angestellte Untersuchungen über die *ungesättigten Säuren* mit, deren Zweck hauptsächlich der war, zu ermitteln, ob die *Lactonbildung* außer von den früher (3) aufgestellten Bedingungen noch von anderen, z. B. von der Bildungsweise der den Lactonring bildenden Kohlenstoffatome unter sich oder mit anderen Kohlenstoffatomen abhängt, sowie ferner, ob der Lactonring mehr als drei Kohlenstoffatome zwischen dem Carbonyl und dem verbindenden Sauerstoffatom enthalten könne. Ueber die einzelnen Untersuchungen ist weiter unten an den betreffenden Stellen berichtet.

C. A. Bischoff und A. Emmert (4) erhielten die *β-Methyläthenyltricarbonsäure* (5) mit sehr befriedigender Ausbeute durch Verseifung ihres aus *β*-Chlorpropionsäuremethyläther und Natriummalonsäureäther entstehenden *Monomethyldiäthyläthers*, $CH(CH_3)(CO_2CH_3)-CH(CO_2C_2H_5)_2$, mit concentrirter wässeriger Kalilauge. Dieser gemischte Aether siedet bei 268° und hat bei 17° das spec. Gewicht 1,079 gegen Wasser von 4°. Unter den Producten der Einwirkung von Brom auf Propenyltricarbonsäure (5) wurde noch eine *Dibrombrenzweinsäure*, $C_5H_6Br_2O_4$, vom Schmelzpunkt 127 bis 128° aufgefunden. Sie ist in Wasser

(1) Ann. Chem. 216, 26. — (2) JB. f. 1881, 785. — (3) Daselbst, 743. — (4) Ber. 1882, 1107. — (5) JB. f. 1881, 748.

leicht löslich und giebt mit Bleiacetat sofort einen weifsen Niederschlag. Beim Erwärmen mit Silbernitrat und Salpetersäure wird Bromsilber abgeschieden. Zwischen 130 und 150° verflüchtigt sich die Säure unter Gasentwicklung. Durch Behandlung des *Monochloräthenyltricarbonsäureäthers* (1) mit kalter 20procentiger Kalilösung wurden Salze der *Aethoxyäthenyltricarbonsäure*, $C(OC_2H_5)(COOH)_2$–CH_2–CO_2H, erhalten. Das *Baryumsalz* ist schwer löslich. Eine fünfbasische Säure, die *Propargylpentacarbonsäure*, $C_3H_3(COOH)_5$, entsteht (als Aethyläther) durch Behandlung von Chloräthenyltricarbonsäureäther (27 g) in der Kälte mit Natrium (2,3 g) und absolutem Alkohol (50 g) nach der Gleichung (2) :



$$CCl(CH_2\text{-}CO_2C_2H_5)(CO_2C_2H_5)_2 + CHNa(CO_2C_2H_5)_2$$
$$= C(CH_2\text{-}CO_2C_2H_5)(CO_2C_2H_5)_2\text{-}CH(CO_2C_2H_5)_2 + NaCl.$$

Es scheidet sich sofort Kochsalz aus, die Mischung erwärmt sich bedeutend und ist nach 24 Stunden neutral, d. h. die Reaction beendet. Der mit Wasser gewaschene Aether siedet bei gewöhnlichem Druck unter Zersetzung, bei 188 mm Druck zwischen 275 und 280°. — Die Einwirkung von 2 Mol. Natriumäthylat und 2 Mol. Monochlormalonsäureäther auf Malonsäureäther führte nicht zu der erwarteten sechsbasischen Säure, sondern zu Acetylentetracarbonsäure.

J. Bredt (3) machte eine weitere (4) Mittheilung über die Einwirkung der *Salpetersäure auf Fettsäuren*, welche die *Isopropylgruppe* enthalten. Die Identität der aus Isovaleriansäure erhaltenen Methyloxybernsteinsäure mit der α-Methyloxybernsteinsäure von Demarçay und Morris wurde bestätigt. Das Kalksalz der letzteren ist jedoch nicht zerfliefslich, sondern scheidet schon bei gewöhnlicher Temperatur bei längerem Stehen die unlösliche Modification ab. — Die nähere Untersuchung der als weiteres Product beim Kochen von Isovaleriansäure mit Salpetersäure bereits von Dessaignes erhaltenen und als Nitro-

(1) JB. f. 1880, 751. — (2) Ueber die Bildung des in der Gleichung enthaltenen Natriummalonsäureäthers findet sich nichts angegeben. *S.* — (3) Ber. 1882, 2318. — (4) JB. f. 1881, 658.

valeriansäure oder Nitroangelicasäure aufgefaßten Säure entschied für erstere. Die *Nitrovaleriansäure* krystallisirt aus dem möglichst concentrirten Reactionsproduct in großen Blättern aus, die nach Fock dem monosymmetrischen System angehören. a : b : c = 1,8346 : 1 : 1,7442. Formen ∞P∞(100), ∞P(110), P∞(011), 0P(001). Winkel 110 : 1̄10 = 122°46′, 011 : 01̄1 = 120°18′, 001 : 100 = 87°28′. Glänzende Krystalle, tafelförmig nach ∞P∞ und meist nach der Verticalaxe verlängert. Spaltbarkeit vollkommen nach ∞P∞. Eine weitere Menge der Nitrosäure wird aus der Mutterlauge des methyläpfels. Kalks erhalten. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure geht sie in die β-Amidoisovaleriansäure $(CH_3)_2{=}C(NH_2){-}CH_2{-}COOH$ von Heintz (1) über, womit zugleich die Natur der *Nitrovaleriansäure* als einer wahren Nitrosäure und ihre Formel $(CH_3)_2{=}C(NO_2){-}CH_2{-}COOH$ festgestellt ist. — Als drittes Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Isovaleriansäure erscheint ein indifferenter, mit Wasserdämpfen flüchtiger Körper, der je nach der Provenienz der Valeriansäure verschieden ist. Valeriansäure aus Valerianawurzel liefert *Dinitroïsopropan*, Valeriansäure aus Gährungsamylalkohol ein Gemenge von, wie es scheint, Dinitroisopropan und secundärem Dinitrobutan, welches letztere aus Aethylmethylenigsäure entstanden sein könnte. *Isobuttersäure* liefert beim Kochen mit Salpetersäure ebenfalls Dinitroisopropan; nach 10 tägigem Kochen wurden 12 Proc. erhalten.

N. Menschutkin (2) hat die *Zersetzung* des *tertiären Amylacetats* durch Wärme untersucht. Er gelangt durch Seine tabellarisch und graphisch dargestellten Versuchsreihen zu folgenden Schlüssen : 1) Die Zersetzung fordert einen gewissen Wärmegrad über 100°. 2) Sie vollzieht sich bei einer und derselben Temperatur. 3) Je nach der Höhe der Temperatur bemerkt man die angefangene Zersetzung früher oder später; im günstigsten Falle wurde sie nach zwei Stunden bemerkt. 4) Die Geschwindigkeit der Zersetzung wächst mit der Zeit, erreicht ein Maximum, verlangsamt sich dann und wird endlich gleich

(1) JB. f. 1879, 618. — (2) Ber. 1882, 2512; Compt rend. 95, 648.

Null. 5) Je höher die Versuchstemperatur, desto gröfser ist die Zersetzungsgeschwindigkeit in allen Phasen der Zersetzung (1). 6) Die Zersetzung erreicht eine Grenze.

N. Menschutkin (2) hat Seine (3) Untersuchung über *Aetherificirung* auf die *Oxysäuren* ausgedehnt. Bei diesen kommen, entsprechend ihrem Verhalten als Säure und Alkohol, drei Vorgänge in Betracht: 1) *Innere* oder *lactidartige Aetherificirung*. *Glycolsäure*, *Milchsäure* (an deren Stelle bei diesen, sowie den folgenden Versuchen, moleculare Mischungen von Glycolid resp. Lactid und Wasser angewendet wurden) und *Dimethoxalsäure* wurden bis zur Herstellung des Gleichgewichts auf 155° erhitzt:

	Geschwindigkeit	Grenze
Glycolsäure (primär-primär)	—	32,40
Milchsäure (secundär-secundär)	—	32,16
Dimethoxalsäure (tertiär-tertiär)	2,61	10,83.

Diese Zahlen stellen die Quantität der neutralisirten Säuren dar; der kleine Grenzwerth der tertiären Säure ist deutlich ausgesprochen. 2) *Aetherificirung mit Alkohol.* Mit Isobutylalkohol wurden folgende Zahlen erhalten:

	Geschwindigkeit	Grenze
Glycolsäure	—	67,67
Milchsäure	—	68,01
Dimethoxalsäure	40,56	64,61.

In diesen Zahlen, welche denen der einbasischen Säuren nahe stehen, ist die innere Aetherificirung inbegriffen, welche nicht auszuschliefsen und auch nicht bestimmbar ist. 3) *Aetherificirung mit Essigsäure.* Auch hierbei ist die innere Aetherificirung nicht bestimmbar; die Gesammtmenge der neutralisirten Säure als Essigsäure angenommen, ergab sich:

(1) Bei 125° betrug die Zersetzung nach 46 Tagen erst 11,24 Proc., bei 140° nach 4 Tagen 4,23 Proc., bei 145° nach 100 Stunden schon 60,54 Proc. und bei 155° war nach 96 Stunden die Grenze fast schon erreicht. Das Maximum der Geschwindigkeit wurde bei letzterer Temperatur nach 40 bis 50 Stunden gefunden, die Grenze (nach 216stündigem Erhitzen) betrug im Mittel 97,42 Proc. — (2) Ber. 1882, 162; vgl. auch Chem. Centr. 1882, 788 (Ausz.). — (3) JB. f. 1881, 655.

	Geschwindigkeit	Grenze
Glycolsäure	—	49,22
Milchsäure	—	56,48
Dimethoxalsäure	2,49	12,06.

Glycerinsäure, Weinsäure, Citronensäure entzogen sich der Untersuchung durch ihre Zersetzbarkeit bei 155°. Die Aetherificirung der *Phenolsäuren* wurde an den Oxybenzoësäuren untersucht (1). 1) *Innere Aetherificirung* findet nicht statt. 2) *Aetherificirung* mit *Isobutylalkohol* ergab :

	Geschwindigkeit	Grenze (2)
Salicylsäure	3,39	—
Methylsalicylsäure	3,67	—
m-Oxybenzoësäure	4,54	70,86
Anissäure	5,81	70,90.

Alle zeigen als tertiäre Säuren sehr kleine Geschwindigkeiten. 3) *Aetherificirung mit Essigsäure* war nur mit m-Oxybenzoësäure ausführbar und ergab als *Grenze* 7,04; die Kleinheit derselben ist für das Phenolhydroxyl charakteristisch. Endlich ergab *Chinasäure* :

	Geschwindigkeit	Grenze
Innere Aetherificirung	—	58,20
Aetherificirung mit Isobutylalkohol	72,28	75,74
Aetherificirung mit Essigsäure (2 Mol.)	15,52	61,14.

Menschutkin schliefst hieraus, dafs die Chinasäure eine primäre oder secundäre Carbonsäure sei und kein Phenolhydroxyl enthalte.

J. Traube (3) untersuchte die Einwirkung des *Chlorcyans* auf einige *Amidosäuren*. Chlorcyan, auf eine wässerige Lösung von *Alanin* einwirkend, verschwindet nur sehr allmählich. Das Alanin bleibt gröfstentheils unverändert, ein kleiner Theil verwandelt sich in *Lacturaminsäure*, welche mit Barytwasser bei 120° in Alanin, Kohlensäure und Ammoniak zerfällt; eine Cyan-

(1) Mit Ausnahme der p-Oxybenzoësäure, da diese alkalimetrisch nicht bestimmbar ist. — (2) Diese ist bei den Salicylsäuren nicht zu ermitteln, weil sie sich bei längerem Erhitzen auf 155° zersetzen. — (3) Ber. 1882, 2110.

amidosäure entsteht nicht. — Chlorcyan, durch geschmolzenes *Sarkosin* geleitet, zersetzt dasselbe in Wasser, Salzsäure, *Methylhydantoïn* und *Sarkosinanhydrid* : $3\,C_3H_7NO_2 + CNCl = C_4H_6N_2O_2 + C_6H_{12}N_2O_3 + HCl + H_2O$. Das in der Mutterlauge des Methylhydantoïns enthaltene *Sarkosinanhydrid* wird von ersterem durch das *Platindoppelsalz* $C_{12}H_{26}N_4O_6PtCl_6$ getrennt, welches aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Platinchlorid und Aether in grofsen gelbrothen Krystallen des regulären Systems erhalten wird, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Die freie Base krystallisirt in farblosen sechsseitigen Tafeln, schmilzt bei 143 bis 146°, ist sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und gewöhnlichem Aether, von bitterem Geschmack. Mit Chlorzink giebt sie keine krystallisirende Verbindung. — Leitet man Chlorcyan in eine alkoholische Lösung von m-Amidobenzoësäure und giefst das Product sogleich in viel Wasser, so wird *m-Cyanamidobenzoësäure*, $C_6H_4(NHCN)COOH$, als voluminöser Niederschlag gefällt, welcher über Schwefelsäure getrocknet $^1/_2$ Mol. Wasser enthält, das bei 95 bis 115° entweicht. Die Reaction verläuft quantitativ nach der Gleichung : $C_6H_4(NH_2)COOH + CNCl = C_6H_4(NHCN)COOH + HCl$. Die m-Cyanamidobenzoësäure (die erste im freien Zustande erhaltene Cyanamidosäure) bildet flache perlmutterglänzende Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem, leicht in heifsem Alkohol, ziemlich in Aether. Sie ist auffallend beständig, wird selbst durch mehrstündiges Kochen mit Wasser nicht verändert und auch durch Kochen mit Alkalien nur langsam in Amidobenzoësäure, Kohlensäure und Ammoniak zersetzt. Beim Erhitzen über 140° zersetzt sie sich, schmilzt aber erst über 200° unter Gasentwickelung. Die Salze der *Alkalien* und *alkalischen Erden* sind leicht löslich, ebenso die von *Zink, Quecksilber, Nickel, Kobalt. Bleiacetat* und *Silbernitrat* bewirken weifse Niederschläge, *Eisenchlorid* einen schwefelgelben, *Kupfersulfat* einen braunen, sich bald schwärzenden Niederschlag. Das Silber- und Kupfersalz entsprach keiner einfachen Formel. Die freie Säure zerfällt bei 140° langsam, schneller bei 210 bis 220° in Cyansäure und einen

festen weifsen amorphen Rückstand von der Zusammensetzung m $C_8H_6N_2O_2$–n CNOH, der sich in Wasser, Alkohol, Aether und heifser Salzsäure gar nicht, in kochenden Alkalien zum Theil unter Zersetzung, in concentrirter Schwefelsäure leicht löst und beim Verdünnen der Lösung als flockiger Niederschlag ausfällt. Ein Gemenge ganz derselben Producte entsteht, wenn *geschmolzene* m-Amidobenzoësäure mit Chlorcyan behandelt wird, doch bilden sich hierbei noch andere Körper, namentlich Harnstoffdibenzoësäure. — Durch einmaliges Eindampfen mit selbst geringen Mengen verdünnter Salzsäure wird die m-Cyanamidobenzoësäure vollständig in *m-Uramidobenzoësäure* verwandelt (1). Schwefelwasserstoff wirkt sehr langsam auf die m-Cyanamidobenzoësäure ein, Schwefelammonium führt sie in 24 Stunden fast quantitativ in die von Arzruni (2) unter dem Namen Monooxybenzoylsulfoharnstoff beschriebene *Thiouramidobenzoësäure* NH_2–CS–NH–C_6H_4–COOH über. Sie krystallisirt in rosettenförmig gruppirten Nadeln, welche bei 187° unter Entwickelung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff schmelzen. Durch kochende ammoniakalische Silberlösung wird sie leicht entschwefelt und in Cyanamidobenzoësäure zurückgeführt, nicht aber durch Quecksilberoxyd oder Silberoxyd. Eine weitere Abweichung von Arzruni's Angaben wurde in der Leichtlöslichkeit des *Baryum-* und *Calciumsalzes* gefunden; die von Letzterem erhaltenen Niederschläge bestehen nach Traube aus freier Säure. — Das *Baryumsalz* der *Cyanamidobenzoësäure* wird durch mehrtägiges Erwärmen seiner wässerigen Lösung zersetzt unter Bildung verschiedener harziger Producte, unter denen eine in Aether leicht lösliche Säure $C_{24}H_{17}N_5O_7$ isolirt wurde ($3\,C_8H_6N_2O_2 + H_2O = C_{24}H_{17}N_5O_7 + NH_3$); sie ist krystallisirbar, in Aether und Alkohol leicht, in Wasser ziemlich leicht löslich, und giebt unlösliche Verbindungen mit Zink, Kupfer, Blei und Quecksilber. Mit *Ammoniak* verbindet sich die Cyanamidobenzoësäure unter keinen Umständen, mit *Anilin* bei längerem Erwärmen zu *Phenylbenzkreatin*, C_6H_5NH–C(NH)–

(1) Vgl. diesen JB. aromatische Säuren. — (2) JB. f. 1871, 782.

NHC_6H_4COOH, das jedoch nur in sehr geringen Mengen erhalten wurde. Es krystallisirt in Warzen, ist in siedendem Alkohol und Aether fast völlig unlöslich, in siedendem Wasser leicht löslich. Es schmilzt unter Zersetzung bei 165°, verbindet sich mit Säuren und Alkalien und giebt ein krystallisirendes *Platindoppelsalz*. Blausäure und Cyansäure addiren sich nicht zu Cyanamidobenzoësäure, dagegen Cyan unter Bildung noch näher zu untersuchender Producte. — Ebenso wie auf Amidobenzoësäure wirkt Chlorcyan auf eine alkoholische Lösung von *p-Amidophenylessigsäure*. Die augenblicklich gebildete *p-Cyanamidophenylessigsäure*, $C_9H_8N_2O_2$ = $CN-NH-C_6H_4-CH_2COOH$, wird durch Wasserzusatz nicht abgeschieden, aber nun von Aether aufgenommen. Sie krystallisirt in glänzenden farblosen Blättchen, die sich sehr leicht in Wasser, Alkohol, Aether lösen und bei 134° unter Zersetzung schmelzen. Das Natriumsalz giebt mit *Kupfersulfat* einen braunen, sich sehr bald schwärzenden Niederschlag. Die Säure ist sehr unbeständig, schon durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser wird sie theils polymerisirt, theils in *p-Uramidophenylessigsäure*, $C_9H_{10}N_2O_3$ = $NH_2-CO-NHC_6H_4CH_2COOH$, übergeführt. Leicht erfolgt letztere Umwandlung beim Eindampfen mit wenig verdünnter Salzsäure. Die so erhaltene Uramidosäure bildet kleine Krystallwarzen mit $1^1/_2 H_2O$, das erst bei 110° entweicht. Sie ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser ziemlich leicht löslich, schmilzt unter Zersetzung bei 174°, giebt lösliche Salze mit Alkalien und alkalischen Erden, unlösliche mit Cu, Zn, Pb, Hg. Eisenchlorid bewirkt einen charakteristischen, schön gelbrothen Niederschlag.

A. W. Hofmann (1) hat die Methoden zur *Darstellung der Amide der einbasischen Fettsäuren* einer vergleichenden Prüfung unterworfen und die besten Resultate (im günstigsten Fall 80 bis 85 Proc. der theoretischen Ausbeute) durch fünf- bis sechsstündiges Erhitzen der trockenen Ammoniaksalze in zugeschmolzenen Röhren auf etwa 230° erzielt. Die Röhren

(1) Ber. 1882, 977.

enthalten nach der Digestion neben dem Amid eine wässerige Lösung des Ammoniaksalzes; ersteres wird in den niederen Reihen durch Destillation gereinigt, in den höheren von dem ungleich leichter löslichen Ammoniaksalz durch Absaugen getrennt. Aus der Einzelbeschreibung der nach dieser Methode erhaltenen Amide sei Folgendes angeführt. *Propionamid* (Ausbeute nur 55 Proc.) schmilzt bei 77°. *Isobutyramid* schmilzt bei 128 bis 129°. Bei der Einwirkung von Isobutyrylchlorid auf Ammoniak entsteht *Diisobutyramid*, $NH(C_4H_7O)_2$, welches von dem Isobutyramid mittelst seiner Unlöslichkeit in Wasser getrennt wird; aus siedendem Alkohol krystallisirt es in langen glänzenden Nadeln, welche bei 174° schmelzen, aber schon unter 100° sich zu verflüchtigen beginnen. Es besitzt eine aufserordentliche Sublimationsfähigkeit. Rasch destillirt spaltet es sich in Isobuttersäure und Isobutyronitril, $NH(C_4H_7O)_2 = C_4H_7O{-}OH + C_4H_7N$. *Normales Butyramid* schmilzt bei 115°, *Isovaleramid* bei 126°. *Normales Capronamid* ist eine blätterig-krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 120°, schwer löslich in kaltem Wasser, aus heifsem krystallisirbar, in Alkohol leicht löslich. *Isocapronamid*, dem vorigen sehr ähnlich, schmilzt bei 100°. *Oenanthylamid* zeigte den von Malerba (1) angegebenen Schmelzpunkt 95,2°, *Octoxylamid* (dargestellt aus einer bei 236 bis 240° siedenden, durch Oxydation der höher siedenden Fuselöle mit Salpetersäure erhaltenen Octoxylsäure) bei 94° (2). *Nonoxylamid* (aus Ricinusöl) ist eine perlmutterglänzende Krystallmasse vom Schmelzpunkt 99°, fast unlöslich in kaltem Wasser, aus siedendem krystallisirbar. *Decoxylamid* aus Säure aus dem Fuselöl, schmolz bei 98°. *Stearamid* wird am leichtesten durch Erhitzen von Stearinsäureäther mit wässerigem Ammoniak auf 180° erhalten; es schmilzt bei 107°.

A. W. Hofmann (3) hat Seine (4) Untersuchung über die Einwirkung des *Broms* in alkalischer Lösung auf *Amide* fortgesetzt. Die früher beschriebene Reaction beruht auf der

(1) JB. f. 1854, 444. — (2) Vgl. Felletar, JB. f. 1868, 624. — (3) Ber. 1882, 407. — (4) JB. f. 1881, 662.

intermediären Bildung von *Acetmonobromamid*, $(C_2H_3O)NHBr$. Man erhält dasselbe durch Zusatz von nicht zu verdünnter Kalilauge zu einer Mischung gleicher Moleküle Brom und Acetamid, Abfiltriren vom ausgeschiedenen Bromkalium und Abkühlen des Filtrats in farblosen dünnen Platten, welche aus warmem Wasser umkrystallisirt werden. Aus wasserhaltigem Aether, in welchem es leicht löslich ist, krystallisirt es in rechtwinkeligen, oft centimeterlangen, gestreiften Tafeln, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten und dasselbe bei 50° allmählich verlieren. Es schmilzt unter Wasserabgabe bei 70 bis 80°, wasserfrei bei 108°. Erwärmt man gleiche Moleküle Acetmonobromamid und Acetamid mit Natronlauge, so wird unter vorübergehender Bildung von Isocyansäuremethyläther aus dem Acetbromamid (siehe weiter unten) Methylacetylharnstoff erhalten, wodurch sich die früher beschriebene Darstellung desselben erklärt. Durch Salzsäure wird das Acetbromamid unter Entwickelung von Brom in *Acetmonochloramid*, $(C_2H_3O)NHCl$, übergeführt, welches beim Verdampfen auskrystallisirt : $2(C_2H_3O)NHBr + HCl = (C_2H_3O)NHCl + (C_2H_3O)NH_2 + Br_2$. Es schmilzt bei 110° und wird durch weitere Einwirkung von Salzsäure unter Entwickelung von Chlor in Acetamid zurückgeführt. Das Acetmonochloramid bildet sich auch durch Einleiten von Chlor in geschmolzenes Acetamid und wird aus der erstarrten Masse mit Aether ausgezogen. Die Reaction verläuft ohne Entwickelung von Salzsäure, indem ein Theil des Acetamids selbst sie bindet : $2(C_2H_3O)NH_2 + Cl_2 = (C_2H_3O)NHCl + (C_2H_3O)NH_2 . HCl$. *Jod* löst sich in geschmolzenem Acetamid; Zusatz von Alkali entfärbt die Mischung, welche indeſs an Aether nichts Krystallinisches abgiebt. *Ammoniak* wirkt auf Acetmonobromamid unter heftiger Stickstoffentwickelung : $3(C_2H_3O)NHBr + 2NH_3 = 3HBr + 3(C_2H_3O)NH_2 + N_2$; *Anilin* äuſserst heftig unter Bildung von Acetamid und Tribromanilin (Schmelzpunkt 117°); *Phenol* liefert Tribromphenol und Acetamid. In kalter *Natronlauge* löst sich das Acetbromamid auf; bei groſser Concentration der Lauge scheiden sich haarfeine Krystalle eines Natronsalzes aus, welche in der Kälte unverändert bleiben.

Erwärmt man aber die mäfsig verdünnte Flüssigkeit vorsichtig auf 60 bis 70°, so zersetzt sie sich unter Entwickelung von Methylamin : $(C_2H_3O)NHBr + H_2O = HBr + CO_2 + (CH_3)NH_2$. Vorübergehend tritt hierbei Methylcyanat auf, welches in reichlicher Menge durch Wechselwirkung von Silbercarbonat und Acetmonobromamid entsteht. Kaltes und mäfsig warmes Wasser ist ohne Wirkung auf Acetmonobromamid; siedendes entwickelt braune Dämpfe und nach längerem Kochen enthält die fast farblose Flüssigkeit nur noch Acetamid und wenig Methylacetylharnstoff : $(C_2H_3O)NHBr + H_2O = (C_2H_3O)NH_2 + HBrO$ und $2(C_2H_3O)NHBr = CO{=}(-NHCH_3){-}NH(C_2H_3O) + Br_2$. Wird eine verdünnte Lösung von 1 Mol. Acetmonobromamid mit 1 Mol. Brom versetzt und mit Kalihydrat gesättigt, so scheiden sich goldgelbe Nadeln oder Blättchen von *Acetdibromamid*, $(C_2H_3O)NBr_2$, aus, welche aus warmem Wasser umkrystallisirt werden können. Es löst sich auch in Alkohol und Aether, schmilzt bei 100° und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur. Beim Kochen mit Wasser verwandelt es sich unter Bildung von unterbromiger Säure zunächst in Monobromamid, dann in Acetamid. Salzsäure führt es unter Bromentwickelung in Monochloramid, dann in Acetamid über. Alkalien zersetzen das Dibromamid unter stürmischer Entwickelung von Stickstoff in essigs. und unterbromigs., nach dem Erwärmen broms. Alkali. Mit Acetamid verbindet es sich zu Monobromamid : $(C_2H_3O)NBr_2 + (C_2H_3O)NH_2 = 2(C_2H_3O)NHBr$. — Versetzt man die Mischung von Acetamid und Brom mit Natronhydrat statt Kalihydrat, so entsteht nur in *verdünnter* Lösung Acetmonobromamid, welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt; bei Anwendung *concentrirter* Natronlauge scheiden sich dagegen schwach gelbliche, rechtwinkelige Tafeln von *Acetnatriumbromamidbrom* $(C_2H_3O)NNaBr \cdot Br_2 \cdot H_2O$ aus : $(C_2H_3O)NH_2 + 2Br_2 + 2NaOH = (C_2H_3O)NNaBr \cdot Br_2 \cdot H_2O + NaBr + H_2O$. Dieselbe Verbindung entsteht durch Zusatz von Brom bis zur schwachen Gelbfärbung zu einer wässerigen Lösung äquivalenter Mengen von Acetbromamid und Natronhydrat. Sie löst sich in wenig Wasser zu einer klaren Flüssigkeit, welche aber sehr bald zu

einem Haufwerk gelber Nadeln von Acetdibromamid erstarrt, indem Wasser und Bromnatrium aus dem Molekül austreten.

In einer weiteren Mittheilung beschreibt A. W. Hofmann (1) die Einwirkung des *Broms* in alkalischer Lösung auf die *Homologen des Acetamids*. Versetzt man eine Mischung gleicher Moleküle Formamid und Brom mit Alkali bis zur Gelbfärbung, so entzieht Aether dieser Lösung eine krystallinische Verbindung. Salzsäure macht aus derselben Brom frei, so daſs sie wahrscheinlich ein *gebromtes Formamid*, $(CHO)\dot{N}HBr$, ist. Sie zerfällt sehr leicht in Bromwasserstoff und Cyansäure resp. Cyanursäure. *Propionmonobromamid*, $(C_3H_5O)NHBr$, entsteht, wenn eine Mischung gleicher Moleküle Propionamid und Brom in der Kälte mit Alkali bis zur Gelbfärbung versetzt wird. Es ist löslicher als Acetbromamid und muſs daher mit Aether ausgezogen werden. Es bildet flache, farblose, wasserfreie Nadeln, welche bei 80° schmelzen. Durch Alkalien wird es unter Aethylaminbildung gespalten. *Propiondibromid* (Schmelzpunkt gegen 100°) entsteht durch Einwirkung von Wasser auf *Propionnatriumbromamidbrom*; dieses scheidet sich durch Einwirkung von 2 Mol. Natronhydrat auf 1 Mol. Propionamid und 2 Mol. Brom bei niedriger Temperatur als eine gelbe blätterige Masse aus. *Aethylpropionylharnstoff*, $CO{=}(NHC_2H_5, -NHC_3H_5O)$, wird wie Methylacetylharnstoff erhalten und zwar schon durch längere Digestion bei gewöhnlicher Temperatur. Er bildet feine, bei 100° schmelzende Nadeln und unterliegt, wiewohl schwieriger, denselben Umbildungen wie die Acetverbindung. Zur Darstellung des *Isobuttersäuremonobromamids*, $(C_4H_7O)NHBr$, verwendet man am besten 2 Mol. Amid auf 1 Mol. Brom, da sich aus gleichen Molekülen neben dem Bromamid ein brauner flüssiger Körper bildet. Die Verbindung scheidet sich, da sie schwer löslich ist, sogleich in Krystallen aus, die bei 92° schmelzen. Sie zeigt die Reactionen ihrer Homologen. Bei der Destillation liefert sie Brom, Isobutyramid und Diisobutyramid, beim Erwärmen mit trockenem Natriumcarbonat wesentlich Isopropylcyanat (Siede-

(1) Ber. 1882, 752.

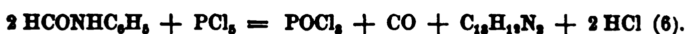
punkt 67°), daneben *Diisopropylharnstoff*, $CO(NHC_3H_7)_2$, vom Schmelzpunkt 192°. *Isopropylisobutyrylharnstoff* entsteht in der gewöhnlichen Weise neben etwas Diisopropylharnstoff, von dem er durch Auflösen in Aether leicht zu befreien ist. Es bildet schöne, bei 86° schmelzende Tafeln, welche sich auch in Alkohol, weniger leicht in Wasser lösen. Aus dem *Amid* der *normalen Buttersäure* sowie der höheren Fettsäuren gelang die Darstellung krystallisirter Bromamide nicht mehr; an ihrer Stelle wurden Oele erhalten, welche nach ihrem Verhalten gegen Säuren und Alkalien Bromamide enthielten. Die substituirten Harnstoffe bildeten sich dagegen leicht. *Propylbutyrylharnstoff*, $CO(NHC_3H_7, NHC_4H_7O)$, erscheint in farblosen Blättchen, schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether, bei 99° schmelzend. *Isobutylvalerylharnstoff*, $CO(NHC_4H_9, NHC_5H_9O)$, aus gewöhnlicher Valeriansäure bildet farblose, atlasglänzende flache Nadeln vom Schmelzpunkt 102°, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. *Amylcaproylharnstoff*, $CO(NHC_5H_{11}, NHC_6H_{11}O)$, aus Gährungscapronsäure bildet farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 97°, die sich fettartig anfühlen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether sind. *Amylisocaproylharnstoff* aus Isocapronsäure unterscheidet sich von dem vorigen nur durch den Schmelzpunkt 94°. *Sextylönanthylharnstoff*, $CO(NHC_6H_{13}, NHC_7H_{13}O)$, aus Oenanthylsäure (aus Oenanthol) vom Siedepunkt 220° bildet perlmutterglänzende, bei 97° schmelzende Blätter, die nicht in Wasser, in Alkohol schwieriger löslich sind als die vorigen. *Septyloctoxylharnstoff*, $CO(NHC_7H_{15}, NHC_8H_{15}O)$, aus der durch Oxydation der höher siedenden Fuselöle gewonnenen Caprylsäure („Octoxylsäure") bildet kleine fettglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 86°. *Octylnonoxylharnstoff*, $CO(NHC_8H_{17}, NHC_9H_{17}O)$, aus Nonylsäure („Nonoxylsäure") aus Ricinusöl schmilzt bei 97°, *Nonyldecoxylharnstoff*, $CO(NHC_9H_{19}, NHC_{10}H_{19}O)$, aus (Caprinsäure) „Decoxylsäure" bei 101°. Stearamid löst sich in dem zugesetzten Brom nicht mehr auf, weshalb es sehr fein gepulvert anzuwenden ist; der *Septdecylstearylharnstoff*, $CO(NHC_{17}H_{35}, NHC_{18}H_{35}O)$, krystallisirt aus

grofsen Mengen siedenden Alkohols in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 112°.

O. Wallach (1) hat Seine weiteren (2) Untersuchungen über die Einwirkung von *Phosphorpentachlorid* auf *Säureamide* in einer zweiten umfangreichen Abhandlung zusammengefafst. Wir beschränken uns auf die Ergänzung der in den früheren Jahrgängen dieses Berichtes enthaltenen Referate. I. *Einwirkung von Phosphorchlorid auf monosubstituirte Amide einbasischer Säuren.* Die Versuche von Fafsbender (3) beziehen sich auf das *Acet-p-toluidid.* Die durch Erhitzen des Imidchlorids entstehende Base $C_{18}H_{19}ClN_2$ (wahrscheinlich $CH_3-C_6H_4-N=C(CH_3)-CH_2-CCl=N-C_6H_4CH_3$) zersetzt sich schon beim längeren Aufbewahren unter Freiwerden von Essigsäure und Salzsäure; bei schwachem Erwärmen derselben mit Anilin bildet sich das aus dem Imidchlorid direct nicht rein zu erhaltende *gemischte Amidin,* $CH_3-C\equiv(=NC_7H_7, -NHC_7H_7)$, nach der Gleichung $C_{18}H_{19}ClN_2 + 2\,NH_2-C_6H_5 = 2\,C_{15}H_{16}N_2 + HCl$. Dasselbe schmilzt bei 76°. *Acet-o-toluidid* verhält sich nach Versuchen von Pannes der p-Verbindung ganz ähnlich. Das mit Phosphorchlorid erhaltene *Acet-o-toluidid-Imidchlorid* liefert bei vorsichtigem Erhitzen eine bei 52 bis 53° schmelzende Base $C_{18}H_{19}ClN_2$, beim Behandeln mit o-Toluidin eine schön krystallisirende *Amidinbase,* $CH_3-C\equiv(=NC_7H_7, -NHC_7H_7)$, vom Schmelzpunkt 69° (4), mit p-Toluidin eine bei 142° schmelzende Amidinbase, welche auch aus dem Acet-p-toluididimidchlorid durch o-Toluidin erhalten wurde. — *Benzoylsulfophenylimidchlorid* (5) (6) zerfällt bei der trockenen Destillation nicht in Salzsäure und einen neuen Körper, sondern wesentlich in Benzonitril und Benzolsulfochlorid : $C_6H_5-CCl=N(SO_2C_6H_5) = C_6H_5CN + C_6H_5SO_2Cl$. Dies erklärt sich daraus, dafs das Säureradical keinen Wasserstoff zur HCl-Bildung liefern kann. *Phenylsulfophenyl-*

(1) Ann. Chem. **214**, 193 bis 327. — (2) JB. f. 1876, 791. — (3) Daselbst, 712. — (4) Vgl. die abweichende Angabe von Ladenburg (JB. f. 1877, 484) über den Schmelzpunkt des Aethenyldi-o-tolyldiamin. — (5) Wallach und Gofsmann, JB. f. 1878, 752. — (6) Bodewig, JB. f. 1879, 436.

benzamidin, $C_6H_5-C\equiv(-NHC_6H_5, =NSO_2C_6H_5)$, zersetzt sich bei der Destillation in bereits beschriebener Weise, *Tolylsulfophenylbenzamidin*, $C_6H_5-C\equiv(-NHC_7H_7, =NSO_2C_6H_5)$ (1), unter Bildung von *Tolylphenylamin* Benzonitril und *Benztoluidid*, $C_6H_5CO NHC_7H_7$, vom Schmelzpunkt 158°; *Sulfophenylbenzamidin*, $C_6H_5-C\equiv(-NH_2, =NSO_2C_6H_5)$, destillirt theils unverändert, theils unter Zerfall in Schwefligsäure, Benzonitril und Phenylsulfid. — Im Anschlufs hieran wurden einige Sulfoverbindungen mit Bleisuperoxyd destillirt; *Benzolsulfochlorid* lieferte hierbei *Monochlorbenzol*. *Benzolsulfodiphenylamin*, $C_6H_5SO_2N(C_6H_5)_2$ (2), wurde bei 280° noch nicht merklich verändert, *Benzolsulfanilid* (3) wurde bei 220° völlig zersetzt, jedoch ohne Bildung von Diphenylamin. — Ueber die Einwirkung des Phosphorchlorids auf *Amide der gechlorten Essigsäuren* (4) und der *Pyroschleimsäure* (5) ist bereits eingehend berichtet worden. Auf *Formanilid* wirkt PCl_5 nicht wesentlich anders als PCl_3, d. h. unter Bildung von *Diphenylformamidin*, $CH\equiv(=NC_6H_5, -NHC_6H_5)$, gemäfs der Gleichung:



$$2\,HCONHC_6H_5 + PCl_5 = POCl_3 + CO + C_{13}H_{12}N_2 + 2\,HCl \text{ (6).}$$

II. *Einwirkung von Phosphorchlorid auf disubstituirte Amide einbasischer Säuren.* Von diesen Amiden ist erst über *Acetmethylanilid* berichtet worden (4). *Acetdiäthylamid*, $CH_3CON(C_2H_5)_2$, eine schwach basisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 185 bis 186° und dem spec. Gewicht 0,9248 bei 8,5°, wirkt auf Phosphorchlorid schon in der Kälte; Salzsäure entwickelte sich erst beim Erwärmen. Bei der gewöhnlichen Verarbeitung des Productes wurde von basischen Körpern nur Diäthylamin gefunden. *Diphenylacetamid*, $CH_3CON(C_6H_5)_2$, vom

(1) Bodewig, JB. f. 1879, 438. — (2) Erhalten durch Erhitzen von Benzolsulfochlorid mit Diphenylamin auf 200°, Lösen in Alkohol, Fällen mit Wasser und mehrfach Umkrystallisiren aus Alkohol. Es bildet seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 124°, schwierig sublimirend, unlöslich in Wasser und Salzsäure, löslich in Alkohol, Aether und Benzol, mit blauer Farbe in Schwefelsäure. — (3) Dasselbe krystallisirt in schönen, bei 102° schmelzenden Octaëdern. — (4) Wallach und Kamenski, JB. f. 1880, 519. — (5) Wallach, JB. f. 1881, 724. — (6) Vgl. Wallach, diesen JB. S. 507.

Schmelzpunkt 101 bis 102°, erzeugte mit Phosphorchlorid ein basisches Product, das mit Platinchlorid ein amorphes grünlich-graues Doppelsalz lieferte. *Diphenylbenzamid*, $C_6H_5CON(C_6H_5)_2$, vom Schmelzpunkt 176 bis 177°, gab mit Phosphorchlorid keine neue Base. Das Verhalten des *Diäthylformamids* gegen Phosphorchlorid ist bereits beschrieben (1). *Acetpiperidid* (2), $CH_3CONC_5H_{10}$, eine helle, mit Wasser mischbare Flüssigkeit vom Siedepunkt 226 bis 227° und dem spec. Gewicht 1,01106 bei 9°, wirkt auf 1 Mol. Phosphorchlorid in Chloroform gelöst ruhig und ohne Salzsäureentwickelung; beim Erkalten scheiden sich farblose Nadeln ($CH_3CCl_2C_5H_{10}$?) aus, welche mit Wasser unter heftiger Reaction Acetpiperidid regeneriren. Beim Abdestilliren des Chloroforms von den Krystallen entwickelt sich Salzsäure, der Rückstand enthält aufser Piperidin neue Verbindungen, deren Isolirung bisher nicht gelang. — III. *Einwirkung von Phosphorchlorid auf Amide zweibasischer Säuren.* Die Versuche mit *camphersaurem Aethylamin* (3) werden ausführlicher beschrieben. — IV. Auf eine genauere Darlegung der im vorigen Jahresbericht S. 682 ff. besprochenen Versuche folgt eine kurze Beschreibung des *Oxalpiperidids*, $C_5H_{10}N-CO-CO-NC_5H_{10}$ (4). Dasselbe wird leicht erhalten durch Erhitzen von Oxaläther mit Piperidin. Es schmilzt bei 88 bis 89°, siedet über 350° und ist in Alkohol und Chloroform leicht löslich. In einer Chloroformlösung mit 2 Mol. PCl_5 behandelt braucht es dasselbe sehr langsam auf; die Masse wird braun und beim Erkalten nach dem Abdestilliren des Chloroforms fest. Bei weiterem Erhitzen wird Salzsäure abgespalten, aus dem Rückstande wurde durch Zersetzung mit Alkalien bisher nur Piperidin erhalten. — In dem folgenden Abschnitt über die *Oxaline* werden die Untersuchungen von Wallach und Oppenheim (5), Wallach und Stricker (6) und Wallach und Schulze (7) zusammen-

(1) JB. f. 1881, 685. — (2) Schiff, JB. f. 1879, 787; Schotten, dieser JB.: Alkaloïde. — (3) Wallach und Kamenski, JB. f. 1880, 519. — (4) Schotten, dieser JB.: Alkaloïde. — (5) JB. f. 1877, 446. — (6) JB. f. 1880, 520. — (7) Daselbst, 522; JB. f. 1881, 414.

gefafst. Der in der letzteren in Aussicht gestellte Vergleich der Oxaline mit den isomeren *Glyoxalinen* hat ergeben, dafs das *Methylglyoxalin* mit dem Oxalmethylin identisch, das *Propylglyoxalin* und *Amylglyoxalin* dagegen von dem isomeren Oxaläthylin beziehungsweise Oxalpropylin verschieden ist. Die substituirten Glyoxaline wurden nach einer neuen Methode dargestellt; Glyoxalin wurde mit Methyljodid resp. Propyl- oder Amylbromid versetzt, nach kurzer Digestion etwas Wasser zugefügt, die überschüssige Alkylverbindung abdestillirt und der Rückstand mit festem Kali versetzt. Das dadurch abgeschiedene dicke Oel gab bei der Destillation aufser Nebenproducten die substituirten Glyoxaline. *Propylglyoxalin*, $C_6H_{10}N_2$, siedet bei 219 bis 223°, ist mit Wasser mischbar und hat bei 16° das spec. Gewicht 0,967. Das *Platinsalz*, $(C_6H_{10}N_2 . HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus heifsem Wasser in Blättern oder Prismen, das salzsaure Salz ist ölförmig. Die wässerige Lösung der Base giebt mit Mercurichlorid einen in Salzsäure sehr leicht löslichen, mit Mercuricyanid einen öligen Niederschlag. *Amylglyoxalin*, $C_8H_{14}N_2$, siedet bei 240 bis 245°, ist in Wasser unlöslich, löslich selbst in sehr verdünntem Alkohol und hat bei 18° das spec. Gewicht 0,94. Das *Platinsalz*, $(C_8H_{14}N_2 . HCl)_2PtCl_4$, ist in kaltem Wasser und in Alkohol kaum löslich. Es krystallisirt in Blättern.

M. Landsberg (1) hat durch Untersuchung der *Imide* einiger *zweibasischer Säuren* zur Entscheidung zwischen den Formeln für die Imide R(CN)COOH und R(-CO-NH-CO-) beizutragen gesucht. I. *Phtalimid*, durch Sublimation von phtals. Ammoniak dargestellt, schmolz bei 228 bis 229°. Die Salze des Phtalimids sind mit Ausnahme des Natrium- und Magnesiumsalzes in Wasser schwer löslich oder unlöslich. Säuren scheiden aus ihnen Phtalimid ab. Bei längerem Kochen mit Wasser gehen sie in phtalamins. Salze über. Das *Kaliumsalz*, $C_8H_4O_2NK$ (2), wird aus einer alkoholischen Lösung von

(1) Ann. Chem. **215**, 172; Inaugural-Dissertation. Königsberg 1882. — (2) Cohn, Ann. Chem. **205**, 300; in der JB. f. 1880, 506 erwähnten Abhandlung.

Phtalimid durch alkoholische Kalilösung in weifsen Blättchen gefällt; es ist in Aether und Alkohol fast unlöslich, in Wasser schwer löslich. Das *Natriumsalz*, $C_8H_4O_2NNa$, wird aus der alkoholischen Lösung erst auf Zusatz von Aether als feinkrystallinischer Niederschlag erhalten. Das *Baryumsalz*, $(C_8H_4NO_2)_2Ba . 4 H_2O$, durch Umsetzung des Kaliumsalzes mit Chlorbaryum dargestellt (in entsprechender Weise wurden auch die folgenden Phtalimidsalze gewonnen), bildet weifse, glänzende Blättchen. Das *Magnesiumsalz*, $(C_8H_4NO_2)_2Mg$, ist ein weifser pulveriger Niederschlag. Das *Silbersalz*, $C_8H_4NO_2Ag . {}^1/_2H_2O$, wird durch Umsetzung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat als weifser, käsiger, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag erhalten. Bei 100° wird es wasserfrei. Nach Laurent's (1) Methode dargestellt ist es bisweilen mit einer silberärmeren Verbindung verunreinigt. Das *Quecksilbersalz*, $(C_8H_4NO_2)_2Hg$, ist ein weifser pulveriger Niederschlag. Das *Kupfersalz* konnte nicht rein erhalten werden. Aus einer Lösung von Phtalimidkalium werden durch Kupfersulfat oder Kupferchlorid weifsblaue Niederschläge gefällt, welche Gemische von Phtalimidkupfer mit wechselnden Mengen der Fällungsmittel darstellen. Durch Bleinitrat wird aus einer Lösung von Phtalimidkalium ein wasserhaltiges Gemisch von *Phtalimidblei* mit Phtalimid erhalten. Durch Behandlung von Phtalimidsilber mit Jodäthyl und Alkohol wurde nur freies Phtalimid, durch Behandlung mit Jodäthyl und Benzol aufser Phtalimid sehr kleine Mengen einer in Tafeln krystallisirenden, bei 90 bis 94° schmelzenden Verbindung $C_{10}H_{13}NO_4$ gewonnen [C_6H_4=(–CO–NC_2H_5–CO–) . 2 H_2O oder $C_6H_4(CONH_2)COOC_2H_5 . H_2O$?]. — *Phtalamins. Salze.* Phtalimidkalium geht einige Zeit mit Wasser gekocht in phtalamins. Kalium, $C_6H_4(CONH_2)COOK$, über, welches sich beim Verdunsten der Lösung in klaren rhombischen Tafeln ausscheidet und in Wasser sehr leicht löslich ist. Seine alkoholische Lösung giebt mit Silbernitrat einen weifsen, in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirenden Niederschlag von phtalamins. Silber, $C_6H_4(CONH_2)$

(1) JB. f. 1847 und 1848, 590.

COOAg. *Phtalamins. Baryum* (1), durch Umsetzung des Silbersalzes mit Chlorbaryum dargestellt, bildet eine strahlig-krystallinische Masse. Es ist in Wasser leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Alkohol als pulverig-krystallinischer Niederschlag $[C_6H_4(CONH_2)COO]_2Ba . H_2O$ gefällt, der bei 100° wasserfrei wird. Die freie Phtalaminsäure konnte nicht gewonnen werden, ihre Lösungen hinterließen phtals. Ammoniak. — Auch das *Succinimid* bildet nicht nur mit Silber und Quecksilber Salze, wie Menschutkin (2) meinte, sondern mit den verschiedensten Metallen. Dieselben sind alle mehr oder weniger in Wasser löslich und geben mit Säuren Succinimid; durch Wasseraufnahme gehen sie noch leichter als die Phtalimidsalze in succinamins. Salze über, sodaß die Darstellung einzelner nicht gelang. Das *Kaliumsalz* wird aus einer mit alkoholischer Kalilauge vermischten alkoholischen Succinimidlösung auf Zusatz von mehr oder weniger Aether als pulveriger Niederschlag, $C_4H_4O_2NK$, $^1/_2H_2O$, oder in kleinen wasserfreien Nadeln gefällt. Beide sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die wässerige Lösung hinterläßt beim Verdunsten succinamins. Kalium als blätterig-krystallinische, sehr hygroskopische Masse. Das *Natriumsalz*, $C_4H_4O_2NNa$, wie das Kaliumsalz dargestellt, bildet kleine Nadeln. Das *Baryumsalz*, $(C_4H_4O_2N)_2Ba . 2^1/_2 H_2O$, wurde nach mehreren vergeblichen Versuchen, welche zu succinamins. Baryum führten, durch Zusatz von Baryumäthylat zu einer Lösung von Succinamid in absolutem Alkohol als weißer Niederschlag gewonnen. Bei 100° wurde es wasserfrei. Das *Magnesiumsalz* konnte nicht erhalten werden; an seiner Stelle bildete sich das succinamins. Salz (3). Das *Silbersalz* wurde nach verschiedenen Methoden dargestellt und theils wasserfrei, theils nach der Formel $C_4H_4O_2NAg . ^1/_2 H_2O$ zusammengesetzt erhalten; das wasserfreie Salz bildet sich direct nur dann, wenn zu der heißen alkoholischen Lösung von Succinimid nur sehr wenig Ammoniak hinzugesetzt wird. *Kupfersalz.* Mit Kupferacetat giebt Succin-

(1) Vgl. Kuhara, JB. f. 1881, 800. — (2) JB. f. 1872, 701. — (3) Teuchert, JB. f. 1865, 390.

imidnatrium einen violetten Niederschlag, der sich aber sofort mit dunkelblauer Farbe löst. Die Lösung schied beim Verdunsten einen hellblauen voluminösen Niederschlag ab, der sich auf Zusatz von Alkohol vermehrte und durch Reiben krystallinisch wurde; er entsprach der Formel $3(C_8H_8O_4N_2Cu \,.\, 3\,H_2O) + CuO_2H_2$. In Wasser ist das Salz leicht löslich, bei 100° geht es allmählich in $C_8H_8O_4N_2Cu \,.\, 2\,H_2O \,.\, CuO_2H_2$ über (1). *Aethylsuccinimid.* Durch Einwirkung von Jodäthyl auf Succinimidsilber entstand, wie bei den Versuchen von Menschutkin (2), nur Jodsilber und Succinimid. Dagegen wurde durch Zusatz der berechneten Menge Natriumäthylat und Jodäthyl zu einer absolut alkoholischen Succinimidlösung, Einleiten von Kohlensäure nach stattgefundener Ausscheidung des Jodnatriums, Filtriren und Destilliren eine bei 232 bis 234° siedende, noch bei —12° flüssig bleibende Verbindung $C_6H_9NO_2$ erhalten, welche bei der Destillation mit Kalihydrat Aethylamin lieferte und demnach als Aethylsuccinimid, $C_4H_4O_2{-}NC_2H_5$, anzusprechen ist. Die Abweichung im Schmelzpunkt von dem bei 26° schmelzenden Aethylsuccinimid Menschutkin's (3) wird durch nicht völlige Reinheit der Substanz erklärt.

Nach A. Fock (4) krystallisirt wasserfreies *ameisens. Natron* monosymmetrisch. a : b : c = 0,9197 : 1 : 0,9703; β = 58°9′. Beobachtete Formen l = ∞P∞(010), m = ∞P(110), o = +P ($\bar{1}$11), c = 0P(001). Farblose, etwas zerfließliche Krystalle, meist tafelförmig nach der Symmetrieebene. Winkel m : m = 76°0′, m : c = 65°26′, o : c = 70°0′. Vollkommen spaltbar nach (001) und ($\bar{1}$11). Auslöschungsrichtung auf der Symmetrieebene circa 14° gegen die Verticalaxe im spitzen Winkel β geneigt.

J. Riban's (5) Untersuchung über die *Zersetzung* von *Formiaten* ist auch an dem unten angegebenen Orte (6) er-

(1) Landsberg erläutert diese Umwandlung durch die Gleichung: $3\,(C_8H_8O_4N_2Cu,\ 3\,H_2O),\ CuO_2H_2 = 2\,(C_8H_8O_4N_2Cu \,.\, 2\,H_2O,\ CuO_2H_2) + 2\,C_4H_5NO_2 + 3\,H_2O$. — (2) JB. f. 1872, 701. — (3) JB. f. 1876, 777. — (4) Zeitschr. Kryst. **7**, 61. Die angegebene Formel $C_2H_3O_2Na$ beruht wohl auf einem Schreibfehler. — (5) JB. f. 1881, 665. — (6) Bull. soc. chim. [2] **38**, 108.

schienen. Ebenso (1) die Besprechung derselben durch Berthelot (2). Maumené (3) erklärt die von Riban beschriebenen Erscheinungen durch Seine „allgemeine Theorie“, in welcher die Moleculargewichte der Verbindungen und des Krystallwassers eine Rolle spielen.

F. Tiemann (4) hat den bis dahin unbekannten *Orthoameisensäure-Phenyläther*, $CH(OC_6H_5)_3$, unter den Producten der Einwirkung von Chloroform auf eine alkalische Phenollösung aufgefunden. Man entzieht ihn der Flüssigkeit durch Chloroform, schüttelt die erhaltene Lösung mit Alkali zur Entfernung von Phenol, destillirt das Chloroform ab und behandelt den butterartigen Rückstand mit siedendem Benzol, welches den Aether aufnimmt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt bildet der Orthoameisensäurephenyläther lange weiſse Nadeln, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Chloroform, siedendem Alkohol und heiſsem Benzol, schwieriger in Ligroïn. Er schmilzt bei 71,5° und destillirt unter Zersetzung, bei 50 bis 55 mm Druck dagegen zwischen 260 bis 270° unzersetzt. Durch Kochen mit Alkalien wird derselbe nicht verseift, sehr leicht aber durch Säuren; mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt liefert er Kohlenoxyd. Alkoholisches Ammoniak oder Anilin ist selbst bei 200° ohne Einwirkung.

Erhitzt man, nach M. Chanlaroff (5), gleiche Moleküle *Thiacetsäure* und *Schwefelcyanäthyl* 10 bis 15 Minuten am Rückfluſskühler, so erstarrt die Masse beim Erkalten zu einem Krystallbrei von *Acetyldithiocarbaminsäureäther*, $CS(SC_2H_5)NHC_2H_3O$, welcher nach dem Absaugen der Mutterlauge und Waschen mit Wasser durch Krystallisiren aus heiſsem Alkohol in glänzenden gelben, bei 122 bis 123° schmelzenden Nadeln erhalten wird. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether und heiſsem Wasser, ebenso in kaltem Barytwasser, aus dem er durch Salzsäure wieder gefällt wird. Dagegen wird er durch kochendes Baryt-

(1) Bull. soc. chim. [2] **37**, 537. — (2) JB. f. 1881, 668. — (3) Compt. rend. **92**, 79; Chem. Centr. 1882, 193 (Ausz.). — (4) Ber. 1882, 2685. — (5) Ber. 1882, 1987.

wasser in Mercaptan, Rhodanbaryum und Baryumacetat zersetzt, ebenso durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in Essigsäure und Dithiocarbaminsäureäther, $CS(SC_2H_5)NH_2$, welcher selbst bei längerem Erhitzen in Mercaptan, Ammoniak und Kohlenoxysulfid (nicht nachgewiesen *S.*) zerfällt. Bei der trockenen Destillation spaltet sich Acetyldithiocarbaminsäureäther in seine Componenten.

Nach W. Kubel (1) löst eine Auflösung von *Magnesiumacetat* in der Wärme erhebliche Mengen von Magnesia oder basischem Magnesiumcarbonat, unter Bildung eines *basischen Magnesiumacetats*. Die Lösung desselben reagirt stark alkalisch, kann beliebig concentrirt und nur schwer vollständig eingetrocknet werden; sie besitzt stark antiseptische desinficirende und zumal desodorirende Eigenschaften. Eine durch Magnesiumhydroxyd getrübte Lösung ist als *Sinodor* Handelswaare.

J. Riban (2) hat Seine (3) Untersuchung über die *Zersetzung* der *Acetate* durch Erhitzen mit Wasser auch an dem unten angegebenen Orte publicirt.

D. Tommasi (4) theilt mit, daſs Er durch Erhitzen sehr verdünnter (1 Proc. und weniger enthaltende) Lösungen von *Kupferacetat* in zugeschmolzenen Gefäſsen im Wasserbade unter den Zersetzungsproducten *Acetylen* beobachtet habe.

J. Krutwig (5) untersuchte das Verhalten des *Silberacetats* gegen *Chlor* und erhielt als Product der sehr heftigen Reaction neben Chlorsilber *Monochloracetylchlorid*, dessen Bildung Er durch die Einwirkung des Chlors auf das zuerst entstandene Essigsäureanhydrid erklärt.

R. Neumeister (6) erhielt *Dichlorbromessigsäure* und *Chlordibromessigsäure* durch einstündiges Erwärmen von 1 Thl. Bromchloral resp. Chlorobromal (7) mit 2 Thln. rauchender Salpetersäure auf 100° am Rückfluſskühler. *Dichlorbromessigsäure*,

(1) Ber. 1882, 684. — (2) Bull. soc. chim. [2] **38**, 156. — (3) JB. f. 1881, 668. — (4) Bull. soc. chim. [2] **38**, 257. — (5) Belg. Acad. Bull. [3] **3**, 174; Ber. 1882, 1340 (Ausz.). — (6) Ber. 1882, 602. — (7) Dieser JB. S. 738 f.

$CCl_2Br.CO_2H$, krystallisirt aus starker Salpetersäure in grofsen vierseitigen Prismen, schmilzt bei 64° und siedet unter geringer Zersetzung bei 215°. Sie ist sehr hygroskopisch, riecht stechend und zieht Blasen. In Wasser und Alkohol ist sie äufserst leicht löslich. Durch Kochen mit Wasser, leichter mit Ammoniak oder Alkalien wird sie in Bromochloroform und Kohlensäure gespalten. Zink löst sich in der wässerigen Säure ohne Wasserstoffentwicklung unter Bildung von Zinkbromid. Die Salze sind meistens gut krystallisirbar; sie zersetzen sich beim Erhitzen der Lösung. *Kaliumsalz*, $C_2Cl_2BrO_2K . 3 H_2O$, lange rhombische Prismen, an trockener Luft allmählich verwitternd, leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. *Natriumsalz*, $C_2Cl_2BrO_2Na . 5 H_2O$, grofse, leicht verwitternde Tafeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich in Aether. Es schmilzt bei 100° im Krystallwasser und wird bei 120° wasserfrei. *Ammoniumsalz*, lange, feine, hygroskopische Nadeln. *Zinksalz*, strahlig-krystallinische zerfliefsliche Aggregate. *Bleisalz*, $(C_2Cl_2BrCO_2)_2Pb . H_2O$, stark glänzende luftbeständige Prismen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol. Das *Baryum-* und *Calciumsalz* krystallisirten nicht. Der *Aethyläther* ist eine schwach pfefferminzartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 188 bis 189°. Beim Schütteln desselben mit Ammoniak scheidet sich das *Amid* aus; dasselbe krystallisirt aus Alkohol in rechtwinkeligen Tafeln, schmilzt bei 139°, siedet unter partieller Zersetzung bei 253 bis 255°, und ist sehr leicht löslich in Aether, mäfsig in Alkohol, unlöslich in Chloroform. *Chlordibromessigsäure*, $CClBr_2{-}CO_2H$, ist der Bromdichloressigsäure sehr ähnlich. Sie krystallisirt aus Salpetersäure in rhombischen Blättchen, schmilzt bei 89° und destillirt, sich zum Theil zersetzend, bei 232 bis 234°. Auch ihr entzieht Zink zunächst Brom. Sie wird noch leichter als die vorige Säure — schon in der Kälte — durch Alkalien zersetzt. *Kaliumsalz*, $C_2ClBr_2O_2K . 2 H_2O$, breite, glänzende, luftbeständige, im Vacuum verwitternde Prismen, mäfsig löslich in Wasser und Alkohol. *Natriumsalz*, kurze zerfliefsliche Nadeln. *Calciumsalz*, luftbeständige Nadeln. *Zinksalz*, strahlig-krystallinische, zerfliefsliche Masse. *Bleisalz*,

$(C_2ClBr_2CO_2)_2Pb.H_2O$, feine, zu Warzen gruppirte Nadeln, etwas schwer löslich in kaltem Wasser, kaum in kaltem Alkohol. Der *Aethyläther*, $C_2ClBr_2O_2-C_2H_5$, ist eine angenehm riechende, bei 203° unzersetzt siedende Flüssigkeit. Das *Amid*, $C_2ClBr_2O-NH_2$, ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol, aus dem es in kleinen, glänzenden, quadratischen Tafeln vom Schmelzpunkt 125° krystallisirt.

A. Steiner (1) fand die Bildung von *Trichloracetchloramid*, C_2Cl_3ONHCl, durch Einwirkung von Chlor und Wasser auf Trichloracetamid (Cloëz) bestätigt, erhielt aber durch Behandlung des bei 121° schmelzenden Körpers mit Ammoniaklösung kein Ammonsalz, sondern wieder Trichloracetamid. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung wird die Substanz nicht verändert; aus der mit Kali neutralisirten alkoholischen Lösung des Trichloracetchloramids wird durch Verdunsten oder Fällen mit Aether das schön krystallisirte *Kaliumsalz des* Trichloracetchloramids erhalten.

E. Bourgoin (2) liefs, in der Absicht eine Säure $C_6H_4O_8$ $(COOH)_4$ darzustellen, Cyankalium auf Trichloressigsäure einwirken, welche ganz oder zur Hälfte mit saurem kohlens. Kali neutralisirt war, erhielt aber, wie Claus und Beuttel (3), deren Untersuchung Er nicht zu kennen scheint, lediglich Kohlensäure, Chloroform, Kaliumcarbonat und Kaliumchlorid. Nur bei Anwendung freier Trichloressigsäure wurde aufser Chloroform durch Ansäuern der dunkel gewordenen Flüssigkeit und Behandlung mit Aether ein krystallisirter Körper gewonnen; Kohlensäure trat in diesem Falle nicht auf.

A. Steiner (4) fand, dafs bei der Darstellung von *Nitroessigäther* (5) nach Forcrand (6) durch Erwärmen von Bromessigäther mit 1 Mol. trockenem Silbernitrit auf dem Wasserbade ein Gemisch von Stickoxyd und Kohlensäure entweicht, welches die Ausbeute vermindert. Erwärmt man bis zum Auf-

(1) Ber. 1882, 1606. — (2) Compt. rend. **94**, 448. — (3) JB. f. 1876, 535. — (4) Ber. 1882, 1604. — (5) Im Titel steht irrthümlich Nitroacetessigäther. — (6) JB. f. 1879, 600.

hören der Gasentwickelung, so wird gar kein Nitroessigäther erhalten, sondern Oxalsäureäther. Dieselbe Umwandlung erleidet der Nitroessigäther beim Erhitzen für sich. Zur Erzielung der besten Ausbeute an letzterem (das halbe Volum des Bromessigäthers) wird das Reactionsgemisch im Paraffinbade höchstens $^1/_2$ Stunde lang auf 120° erhitzt.

A. Thate (1) machte eine vorläufige Mittheilung über das Verhalten der *o-Nitrophenoxacetsäure* (o-Nitrooxyphenylessigsäure) (2) gegen Reductionsmittel. Das durch Zinn und Salzsäure schon von Fritzsche (2) erhaltene *o-Amidophenoxacetsäureanhydrid*, $C_8H_7NO_2$, geht bei 48stündigem Kochen mit verdünnter Salzsäure in eine Verbindung $C_8H_6ClNO_2$ über, welche bei 197° schmilzt. Durch Behandlung mit Natriumamalgam wird die Nitrosäure in *o-Azophenoxacetsäure* übergeführt, welche beim Ansäuern in kleinen gelbrothen Nadeln ausfällt. Dieselben schmelzen bei 151 bis 152° und sind in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Alkalien mit gelber, in Salzsäure mit rother Farbe löslich.

V. Merz und W. Weith (3) haben nach der Mittheilung des Ersteren Ihre (4) Versuche über die *Bildung von Oxalsäure* aus Ameisensäure fortgesetzt, indem Sie ameisens. Salze im Quecksilber- und im Schwefeldampfe erhitzten. Die Resultate werden, wie folgt, zusammengefaſst : Wird *Natriumformiat* unter möglichstem Ausschluſs der Luft stürmisch bis über 400° erhitzt, so enthält das Reactionsproduct 70 und mehr Proc. Oxalat; der Rest ist Carbonat. Bei weniger hoher Temperatur (gegen 360°) überwiegt das Carbonat. Aehnlich verhält sich *Kaliumformiat*, jedoch liefert es bei 360° nur Carbonat, bei höherer Temperatur reichlich Oxalat. *Calcium-*, *Baryum-* und *Magnesiumformiat* geben beim Erhitzen nur Carbonat. — *Dikaliumoxalat* lieferte bei weiterem Erhitzen ein aus 1 Vol. Kohlensäure und 11 bis 14,5 Vol. Kohlenoxyd bestehendes Gemisch. Das aus Baryumoxalat entwickelte Gas war noch reicher an

(1) J. pr. Chem. [2] **25**, 265. — (2) JB. f. 1879, 697. — (3) Ber. 1882, 1507; Monit. scientif. [3] **12**, 1128. — (4) JB. f. 1880, 226.

Kohlensäure. Der Glührückstand der Oxalate enthielt aufser Carbonaten stets auch kohlige Substanz.

J. L. Peter (1) empfiehlt, zur Darstellung von *krystallisirter wasserfreier Oxalsäure* entwässerte Oxalsäure (2) in dem $2^1/_2$-fachen Gewicht Eisessig durch Erwärmen bis nahe zum Sieden aufzulösen, wobei zu hohes und anhaltendes Erhitzen zu vermeiden ist. Die beim Abkühlen ausgeschiedenen Krystalle werden bei 120° oder über Schwefelsäure getrocknet. Sie zeigen die von Villiers (3) beschriebenen Charaktere. Eisessig löst in der Kälte 10 bis 12, in der Siedehitze 40 Proc. derselben auf. Die Mutterlauge liefert beim Verdunsten über Schwefelsäure eine weitere Krystallisation. Falls die angewendete Oxalsäure nicht vollkommen entwässert war, krystallisirt aus der Lösung zuerst wasserhaltige Säure aus. Zur *Darstellung reiner Oxalsäure* behandelt Peter rohen Oxalsäureäther, wie er durch Destillation gleicher Theile Oxalsäure, Alkohol und Schwefelsäure gewonnen wird, mit Salzsäuregas bis zum deutlichen Geruch danach, destillirt dann den Alkohol und die entstandenen Aetherarten derart ab, dafs die Temperatur der Flüssigkeit bis 110° steigt. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle von Oxalsäure werden nach dem Abtropfen und Trocknen aus Wasser umkrystallisirt. Man kann Oxalsäure auch durch Destillation mit überhitztem Dampf reinigen, jedoch ist die Verflüchtigung sehr langsam.

Lorin (4) hat die im vorigen JB. S. 665 besprochenen Versuche genauer mitgetheilt. Die dort erwähnte Zersetzung der *Oxalsäure* für sich lieferte auch bei Anwendung von 1 kg Oxalsäure mehr als $^2/_3$ der berechneten Ausbeute an Ameisensäure.

(1) Monit. scientif. [3] **12**, 474. — (2) Zur Entwässerung wird Oxalsäure in ihrem Krystallwasser geschmolzen, darauf weiter erhitzt bis fast alles Wasser entwichen ist und die Säure wieder fest zu werden beginnt, endlich durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen auf 145 bis 150° völlig entwässert. — (3) JB. f. 1880, 770. — (4) Bull. soc. chim. [2] **37**, 104; Ber. 1882, 928.

H. B. Hill und C. W. Andrews (1) berichteten des Weiteren (2) über die *Dibromacrylsäure* aus Tribrompropionsäure. Sie verwandelt sich bei 8- bis 10 stündigem Erhitzen mit 2 Thln. bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100°, schneller bei 120°, in eine neue *Tribrompropionsäure*, $C_3H_3Br_3O_2$, welche nach dem Absaugen der Mutterlauge durch Umkrystallisiren aus Ligroïn und Schwefelkohlenstoff gereinigt wird. Sie schmilzt constant bei 118°, ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas weniger in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroïn. Sie löst sich leicht in heifsem Wasser und zersetzt sich beim Kochen der Lösung schnell unter Bildung von Bromwasserstoff. Das *Silbersalz*, $C_3H_2Br_3O_2Ag$, fällt auf Zusatz von Silbernitrat zu einer kalten wässerigen Lösung der Säure in kleinen rhombischen Blättchen, beim Erwärmen mit Wasser zersetzt es sich unter Abscheidung von Bromsilber. Das *Baryum-* und *Calciumsalz* sind in Wasser leicht löslich, die Lösungen zersetzen sich beim Erwärmen; die des ersteren zersetzt sich auch beim Verdunsten über Schwefelsäure, während man hierbei das *Calciumsalz* in dendritischen Nadeln mit 2 Mol. Wasser erhält.

C. F. Mabery und H. C. Weber (3) erhielten die aus *Chlorbromacrylsäure* entstehende *Chlortribrompropionsäure* (4) in reichlicher Menge durch Erhitzen der ersteren (welche bei 68 bis 70° schmilzt) mit einem kleinen Ueberschufs von Brom in geschlossenem Rohr auf 100°. Das Product wird nach dem freiwilligen Verdunsten des Broms abgeprefst und durch Krystallisiren aus Schwefelkohlenstoff oder Chloroform in triklinen, bei 102 bis 103° schmelzenden Prismen erhalten. Die Chlortribrompropionsäure, $C_3H_2ClBr_3O_2$, löst sich leicht in Aether und Alkohol, weniger in kaltem als in heifsem Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Mit Wasser zerfliefst sie zu einem bei 0° noch nicht erstarrenden Oel. Das *Baryumsalz*, $(C_3HClBr_3O_2)_2Ba$, bildet schiefe Prismen, deren bei 20° gesättigte Lösung 18,66 bis

(1) Am. Acad. Proc. **17**, 133; Am. Chem. J. **4**, 176. — (2) JB. f. 1881, 690. — (3) Am. Chem. J. **4**, 104. — (4) JB. f. 1881, 693.

18,82 Proc. Salz enthält, das *Calciumsalz*, $(C_3HClBr_3O_2)_2Ca$, Nadeln. Das *Kaliumsalz*, $C_3HClBr_3O_2K . H_2O$, leicht lösliche rhombische Prismen, wird über Schwefelsäure wasserfrei. Das *Silbersalz* konnte nicht rein erhalten werden, da schon eine kalte Lösung der Säure mit Silbernitrat versetzt Chlorsilber abscheidet. Das Baryumsalz erleidet durch Erhitzen mit Wasser eine geringe Zersetzung, wie es scheint in Chlorbaryum und Tribromäthylen. — Die Chlorbromacrylsäure verbindet sich auch mit Bromwasserstoffsäure beim Erhitzen damit auf 100° im geschlossenen Rohr, unter Bildung einer bei 80° schmelzenden Säure.

H. B. Hill und C. F. Mabery (1) theilten Näheres (2) über die, auch von Mauthner und Suida (3) beschriebene *Tetrabrompropionsäure* mit. Sie bildet sich im Gegensatz zu den Angaben der Letzteren schon beim Stehen einer Chloroformlösung von Dibromacrylsäure mit der berechneten Menge Brom in der Kälte. Sie krystallisirt nach Melville im triklinen System. a : b : c = 1,507 : 1 : 0,934. A = 74°20′, B = 104°28′, C = 94°59′. Flächen (100) (010) (001) (011) $(1\bar{1}0)$. Fundamentalwinkel 100 : 010 = 88°48′, 010 : 011 = 56°3′, 011 : 001 = 48°51,5′, 100 : 011 = 77°21,5′, 100 : $1\bar{1}0$ = 57°25′. Dem *Baryumsalz* wird jetzt die Formel $(C_3HBr_4O_2)_2Ba . 2H_2O$ zugeschrieben. Das *Calciumsalz*, $(C_3HBr_4O_2)_2Ca$, läfst sich durch freiwillige Verdunstung der in der Kälte dargestellten Lösung in Nadeln erhalten. Die beiden *Dichlordibrompropionsäuren* sind bereits beschrieben (2).

V. Meyer und A. Janny (4) untersuchten zur Lösung der Frage, ob es möglich sei, eine wahre Nitrosoverbindung durch die Hydroxylaminreaction zu erhalten, das Verhalten der *Brenztraubensäure* gegen Hydroxylamin. In der That erhielten Sie *α-Nitrosopropionsäure*, $CH_3–CH(NO)–CO_2H$, mit

(1) Am. Acad. Proc. **17**, 140; Am. Chem. J. **4**, 263. — (2) JB. f. 1881, 692. — (3) Daselbst, 689. — (4) Ber. 1882, 1525.

allen von V. Meyer, Züblin (1) und Gutknecht (2) beschriebenen Eigenschaften. Ob eine, der der Nitrosopropionsäure analoge Constitution auch den durch die Hydroxylaminreaction entstehenden Nitrosoketonen, Acetoximen u. s. w. zuzuschreiben sei, wird als offene Frage angesehen. Für eine verschiedene Constitution spricht, daſs Nitrosopropionsäureäther gegen Acetylchlorid völlig indifferent ist, während Acetoxim dadurch, sowie durch Acetanhydrid heftig angegriffen wird. Es wird ferner bemerkt, daſs die Nitrosofettkörper die Liebermann'sche Reaction gegen Phenol und Schwefelsäure keineswegs durchgehend zeigen, nur bei den Nitrosaminen treffe sie stets zu.

F. Tiemann und R. Stephan (3) stellten neue *Säurenitrile* durch Einwirkung aromatischer Amine auf eine wässerige Lösung von Acetaldehydcyanhydrin dar, wie sie durch mehrstündige Digestion von käuflichem Acetaldehyd mit 1 Mol. 45- bis 50 procentiger Blausäure zuletzt bei 100° gewonnen wird. Wird dieselbe in ähnlicher Weise mit der äquivalenten Menge Anilin behandelt, so scheidet sich beim Erkalten *α-Anilidopropionitril*, $CH_3-CH(NHC_6H_5)CN$, in Krystallen aus. Aus Benzol oder verdünntem Alkohol krystallisirt es in weiſsen, bei 92° schmelzenden Blättchen, nicht löslich in kaltem Wasser, leichter in heiſsem, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Aus der Lösung in concentrirter Salzsäure wird es durch Wasser, vollständiger durch Ammoniak gefällt; beim längeren Erhitzen zersetzt sich die salzs. Lösung in Cyanwasserstoff und salzs. Anilin, die wässerige unter Bildung von cyanwasserstoffs. Anilin. *α-Anilidopropionamid*, $CH_3-CH(NHC_6H_5)CONH_2$, entsteht aus dem Nitril durch Digeriren mit kalter concentrirter Schwefelsäure, bis Wasser keine Trübung mehr bewirkt, worauf man durch Ammoniak fällt. Das Amid krystallisirt aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 141 bis 142° und ähnlicher Löslichkeit wie das Nitril. *α-Anilidopropionsäure*, $CH_3-CH(NHC_6H_5)COOH$, wird aus dem Amid durch Erhitzen mit Salzsäure, bis

(1) JB. f. 1878, 428. — (2) JB. f. 1880, 773. — (3) Ber. 1882, 2034.

das Product sich in Ammoniak leicht löst, erhalten und durch genaues Neutralisiren mit Ammoniak abgeschieden. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser in Blättchen, die bei 162° schmelzen, sich an der Luft hellroth färben und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich, etwas mehr in heifsem, leicht in Alkohol, schwer in Aether, Benzol und Chloroform. Aus ihrer Lösung in heifser concentrirter Salzsäure scheidet sich das *salzs. Salz* in kleinen gekreuzten Prismen, wird aber schon durch Wasser zersetzt. Von Metallsalzen sind das *Calcium-* und *Baryumsalz* krystallisirbar; in der Lösung des Ammoniumsalzes erzeugen Bleiacetat, Silbernitrat, Zinksulfat und Quecksilberchlorid weifse Niederschläge. — Die folgenden homologen Verbindungen wurden auf analoge Art dargestellt. *α-p-Toluidopropionitril*, CH_3–$CH(NHC_7H_7)CN$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 81 bis 82°, fast unlöslich in kaltem, nur schwierig in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich. *α-p-Toluidopropionamid*, CH_3–$CH(NHC_7H_7)CONH_2$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in platten Nadeln vom Schmelzpunkt 145°, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwierig in kaltem, leichter in siedendem Wasser. *α-p-Toluidopropionsäure*, CH_3–$CH(NHC_7H_7)COOH$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen hygroskopischen Blättchen vom Schmelzpunkt 152°, welche an der Luft gelb werden, sich wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, aber schwer in Aether lösen. Sie sublimirt unzersetzt unter Entwicklung eines äufserst unangenehmen Geruches. Mit Säuren verbindet sie sich zu unbeständigen, durch Wasser zerfallenden Salzen. *α-o-Toluidopropionitril*, CH_3–$CH(NC_7H_7)CN$, wird zuerst als Oel erhalten, erstarrt aber nach der Reinigung von beigemischtem o-Toluidin durch Salzsäure und schmilzt dann bei 72 bis 73°. Es geht bei Behandlung mit ganz kalt gehaltener Schwefelsäure in *α-o-Toluidopropionamid*, CH_3–$CH(NHC_7H_7)CONH_2$, über, welches in mikroskopischen, bei 125° schmelzenden Nadeln krystallisirt. *α-o-Toluidopropionsäure*, CH_3–CH

$(NHC_7H_7)COOH$, ist eine weifse krystallinische Masse und viel leichter zersetzlich als die p-Säure.

Nach W. H. Melville (1) krystallisirt die von Bennett und Hill (2) beschriebene *Dichloracrylsäure* aus Mucochlorsäure im monoklinen System. a : b : c = 1,1865 : 1 : 0,3637; β = 87°32′. Formen (100)(001)(110)($\bar{1}$11). Fundamentalwinkel ($\bar{1}$11):($\bar{1}$11) = 37°54′, ($\bar{1}$11):(001) = 25°8′, ($\bar{1}$11):($\bar{1}$00) = 71°49′. Die Säure unterscheidet sich also auch in der Krystallform von Wallach's (3) Dichloracrylsäure.

B. Hill und O. R. Jackson (4) haben die *Dibromacrylsäure* aus Mucobromsäure (5) genauer untersucht. Die Reindarstellung derselben gelingt nicht durch Umkrystallisiren des Baryumsalzes, wohl aber des *sauren Kaliumsalzes*, welches in heifsem Wasser leicht, in kaltem wenig löslich ist und beim Abkühlen der Lösung in langen seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Die reine Säure schmilzt bei 85,5 bis 86°; 100 Thle. der bei 17,5 bis 18° gesättigten wässerigen Lösung enthalten 4,80 bis 4,94 Proc. Säure. Das *Baryumsalz*, $(C_3HBr_2O_2)_2Ba . H_2O$, verliert das Krystallwasser sehr langsam bei 100°, schneller und ohne Zersetzung bei 120°. Das *Bleisalz* enthält ebenfalls 1 Mol. Wasser, das *Calciumsalz* 3 Mol., das *Kaliumsalz* ist wasserfrei. Durch Einwirkung von Barytwasser in der Kälte wird ein bei 103° schmelzendes Gemisch von Dibromacrylsäure und Brompropiolsäure erhalten.

W. H. Melville (6) fafst die Krystallform der *Tribromacrylsäure* aus Tetrabrompropionsäure (7) als monoklin auf mit den Elementen a : b : c = 0,502 : 1 : 0,559; β = 64°29,5′. Formen (010)(110)(011), selten 101)($\bar{1}$01)(021). Wie aus einer Vergleichung der Winkel mit den von Becke (7) gemessenen hervorgeht, handelt es sich um dieselben Krystalle.

(1) Am. Acad. Proc. **17**, 131; Am. Chem. J. **4**, 174. — (2) JB f. 1879, 606. — (3) Ann. Chem. **198**, 19. — (4) Am. Acad. Proc. **17**, 125; Am. Chem. J. **4**, 169. — (5) JB. f. 1878, 711; vgl. Hill und Andrews, JB. f. 1881, 690; dieser JB. S. 821. — (6) Am. Acad. Proc. **17**, 154; Am. Chem. J. **4**, 277. — (7) JB. f. 1881, 689.

Brompropiolsäure verbindet sich nach C. F. Mabery und R. Lloyd (1) eben so leicht wie mit Jod (2) auch mit Bromjod und Chlorjod, wenn sie mit einer ätherischen Lösung der letzteren etwa eine Stunde gekocht wird. Die so erhaltene *Dibromjodacrylsäure*, $C_3HBr_2JO_2$, hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers als eine dicke, bald erstarrende Masse, welche durch Krystallisation aus heifsem Wasser gereinigt wird. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, wenig in kaltem Wasser (die bei 20° gesättigte Lösung enthält 3,4 Proc.), leichter in heifsem, aus welchem sie sich zunächst als ein Oel ausscheidet, das beim Erkalten zu schiefen Prismen vom Schmelzpunkt 139 bis 140° erstarrt. Krystallsystem monoklin. a : b : c = 0,617 : 1 : 0,581; β = 52°11,5′. Formen (001)(010)(110)(121), seltener (111). Fundamentalwinkel 001 : 110 = 123°26′, 110 : 010 = 64°, 111 : 110 59°14,5′. Das Baryumsalz, $(C_3Br_2JO_2)_2Ba . 3^1/_2 H_2O$, bildet rhombische Prismen, die sich sehr leicht in heifsem, weniger in kaltem Wasser lösen (die bei 20° gesättigte Lösung enthielt im Mittel 14,42 Proc.). Das *Calciumsalz*, $(C_3Br_2JO_2)_2Ca$, krystallisirt in wasserfreien Nadeln, das *Kaliumsalz* in sehr zerfliefslichen rhombischen Tafeln, das *Silbersalz*, $C_3Br_2JO_2Ag$, in sechsseitigen Tafeln, welche aus heifsem Wasser ohne Zersetzung umkrystallisirt werden können und sich auch am Lichte wenig verändern. Wird Dibromjodacrylsäure im zugeschmolzenen Rohre mit Brom auf 100° erhitzt, so geht sie in die schon von Hill und Mabery beschriebene, bei 115 bis 118° schmelzende (3) *Tribromacrylsäure* über. — *Chlorbromjodacrylsäure*, $C_3HClBrJO_2$, aus Brompropiolsäure und Chlorjod dargestellt, bildet anfangs eine ölige Flüssigkeit, aus welcher sich bald lange prismatische Krystalle ausscheiden. System monoklin. a : b : c = 0,594 : 1 : 0,572. β = 52°47′. Formen : (001)(010)(110)(121)(111)(201). Fundamentalwinkel 111 : 110 = 58°23′, 121 : 110 = 55°45′, 121 : 101 = 43°48′. (Dibromjodacrylsäure und Chlorbromjodacrylsäure sind demnach isomorph). Die Säure ist in Aether

(1) Am. Chem. J. 4, 92. — (2) JB. f. 1881, 692. — (3) Vgl. JB. f. 1881, 689.

und Alkohol leicht löslich, etwas weniger in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Aus heifsem Wasser scheidet sie sich zunächst als ein Oel aus, das zu rhombischen Prismen erstarrt, dieselben schmelzen nie über 110°, während die aus Schwefelkohlenstoff krystallisirten bei 115 bis 116° schmelzen. Die wässerige Lösung enthält bei 20° 4,58 bis 4,74 Proc. Das *Baryumsalz*, $(C_3ClBrJO_2)_2Ba . 3^1/_2 H_2O$, bildet rechtwinkelige Prismen. Die bei 20° gesättigte Lösung enthält 20,23 bis 20,30 Proc. Das *Calciumsalz*, $(C_3ClBrJO_2)_2Ca . H_2O$, krystallisirt in Nadeln, die bei 80° wasserfrei werden, das *Kaliumsalz* bildet eine sehr zerfliefsliche Masse, das *Silbersalz*, $C_3ClBrJO_2Ag$, rhombische, in heifsem Wasser lösliche Prismen.

E. Baudrowski (1) machte eine weitere (2) Mittheilung über die *Propargylsäure*. Zur Gewinnung der Säure wurde eine Lösung von saurem acetylendicarbons. Kali bis zum Eintritt neutraler Reaction erwärmt, dann mit Schwefelsäure angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und fractionirt destillirt. Zwischen 100 und 125° destillirte wesentlich Propargylsäureäther (Siedepunkt 117 bis 119°), zwischen 125 und 154° (der gröfste Theil bei 140 bis 150°) freie Propargylsäure. Der Destillationsrückstand beginnt bei 154° sich in Gase und Kohle zu zersetzen, erstarrt aber bei Unterbrechung des Erhitzens zum geringeren Theile zu einem Körper, der nach dem Auswaschen mit Chloroform und Krystallisiren aus Aether bei 40° schmolz; Baudrowski hält denselben trotz seines Schmelzpunktes für wasserfreie Acetylendicarbonsäure (Schmelzpunkt 175°). Für die freie *Propargylsäure* giebt Er jetzt den Erstarrungspunkt + 4° und den Schmelzpunkt + 6° an. Sie ist in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform löslich. Das Verhalten gegen ammoniakalische Silber- und Kupferchlorürlösung ist wie das des Kaliumsalzes (2); mit wässeriger Silberlösung entsteht ein weifser amorpher Niederschlag, der bald gelb, zuletzt grau wird, bei schwachem Erwärmen bildet sich ein Silberspiegel. Quecksilberchlorid giebt einen weifsen Niederschlag, der sich

(1) Ber. 1882, 2698. — (2) JB. f. 1880, 774, 775.

bald unter Abscheidung von Quecksilber schwärzt. Auch Platinsalze werden reducirt. Das Natrium-, Calcium-, Strontium-, Baryum- und Zinksalz sind krystallinische, in Wasser äufserst lösliche Körper. Der *Aethyläther*, $C_3HO_2(C_2H_5)$, mit Alkohol und Schwefelsäure erhalten, siedet bei 117 bis 119°; er ist eine wasserhelle, stark nach Kreu (?) riechende, die Augen angreifende Flüssigkeit. Die Propargylsäure verbindet sich sehr leicht mit Haloïdsäuren zu substituirten Acrylsäuren. So wurde erhalten die von Wallach (1) beschriebene *Chloracrylsäure* (Schmelzpunkt 84°), eine bei 53° schmelzende, in Nadeln krystallisirende *Bromacrylsäure* und eine *Jodacrylsäure* vom Schmelzpunkt 139 bis 140°, welche ziemlich grofse blätterige Krystalle bildet und mit Bleiacetat ein weifses krystallinisches *Bleisalz* $(C_3H_2JO_2)_2Pb$ liefert. Propargyls. Kali zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser in Kohlensäure und Acetylen ($2 C_3HKO_2 + H_2O = K_2CO_3 + 2 C_2H_2 + CO_2$).

H. Kiliani (2) hat, wie Nencki und Sieber (3), die Bildung von *Milchsäure* durch Einwirkung von Alkalilösungen auf Traubenzucker beobachtet und zur *Darstellung* der Milchsäure verwerthet. Er giebt hierfür unter Abänderung einer früheren folgende Vorschrift. 500 g Rohrzucker werden mit 250 g Wasser und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (3 Thle. Schwefelsäure : 4 Thle. Wasser) in einer Stöpselflasche von 2 Liter Inhalt drei Stunden auf 50° erwärmt. Zu der so erhaltenen Lösung von Invertzucker, der sich besser als Stärkezucker zur Milchsäuregewinnung eignet, werden unter Abkühlen 400 ccm Natronlauge (1 Thl. Aetznatron in 1 Thl. Wasser) in kleinen Portionen gegeben, indem die Mischung nach jedem Zusatz homogen geschüttelt wird, dann auf 60 bis 70° erwärmt, bis Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt wird. Die erkaltete Mischung wird mit der berechneten, zur Neutralisation des angewendeten Natrons erforderlichen Menge Schwefelsäure (obige Verdünnung) versetzt, nach der Abkühlung ein Glaubersalzkrystall eingeworfen und durch geeignete Manipulation die

(1) JB. f. 1877, 704. — (2) Ber. 1882, 136, 699. — (3) JB. f. 1881, 1032.

ganze Masse unter Vermeidung von Krustenbildung zur Krystallisation gebracht. Nach 12 bis 24 Stunden wird unter Umschütteln Alkohol von 93 Proc. zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, dann das Glaubersalz auf ein Saugfilter gebracht und mit wenig Weingeist ausgewaschen. Die Hälfte der alkoholischen Lösung (welche aufser Milchsäure noch eine andere Säure enthält) wird auf dem Wasserbade mit Zinkcarbonat neutralisirt, heifs filtrirt und mit der anderen Hälfte vereinigt. Das nach 36 Stunden ausgeschiedene *milchs. Zink* (30 bis 40 Proc. des Zuckers) ist nach scharfem Abpressen und einmaligem Umkrystallisiren rein.

S. Scichilone (1) stellte *Thymolmilchsäuren*, $C_6H_3(CH_3)$ C_3H_7-O-CH(CH_3)-COOH, dar durch Erwärmen von Thymol mit α-Chlorpropionsäure und Kalilösuug. Die aus synthetischem Thymol (Oxycymol? *S.*) dargestellte Säure bildet farblose, in Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht lösliche Prismen vom Schmelzpunkt 74°, die aus natürlichem Thymol erhaltene schmilzt bei 48°. Das *Baryumsalz* der letzteren wurde durch Eindampfen zur Trockne als weifses, sehr leicht lösliches Pulver gewonnen, das *Silbersalz* als weifser, unkrystallinischer Niederschlag.

G. Mazzara (2) stellte durch Behandlung von Benzylphenol und p-Benzylkresol mit α-Chlorpropionsäure (3) und Kalilauge zwei den früher (4) beschriebenen homologe Säuren dar. *Benzylphenyl-α-oxypropionsäure*, C_6H_5-CH_2-C_6H_4-O-CH (CH_3)-COOH, krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 100 bis 102° und ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Das *Bleisalz*, $(C_{16}H_{15}O_3)_2$ Pb . $^1/_2$ H_2O, bildet kleine, in Wasser sehr wenig lösliche Nadeln, welche gegen 100° und unter kochendem Wasser schmelzen. Aehnliche Eigenschaften besitzt das *Baryumsalz*, $(C_{16}H_{15}O_3)_2$Ba.

(1) Gazz. chim. ital. **12**, 48. — (2) Gazz. chim. ital. **12**, 261. — (3) Zur Darstellung derselben ist es vortheilhaft, das Product der Destillation von milchs. Kalk mit Phosphorchlorid ohne weitere Rectification mit Wasser zu zersetzen und mit Aether auszuschütteln. — (4) JB. f. 1881, 845.

Das *Silbersalz*, $C_{16}H_{15}O_3Ag$, ist ein weifser käsiger Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser zersetzt *p-Benzyl-m-kresyl-α-oxypropionsäure*, $C_6H_5-CH_2-C_6H_3(CH_3)O-CH(CH_3)COOH$, bleibt lange flüssig und erstarrt unvollständig, wird aber aus kochendem Wasser, in dem sie sehr wenig löslich ist, in kleinen, bei 115° schmelzenden Krystallen erhalten. Das *Bleisalz*, $(C_{17}H_{17}O_3)_2Pb . {}^1/_2 H_2O$, schmilzt bei 100° und ist in Wasser sehr wenig löslich. Das durch Fällung erhaltene *Baryumsalz* ist sehr zersetzlich. Das *Silbersalz* ist ein ziemlich lichtbeständiger Niederschlag, der sich in Aether löst und beim Verdunsten der Lösung in Blättchen ausscheidet.

M. Conrad, C. A. Bischoff und M. Guthzeit (1) machten eine weitere ausführliche (2) Mittheilung über *Synthesen mittelst Malonsäureäther.*

C. A. Bischoff (3) gab eine Uebersicht der aus *Malonsäureäther* nach Conrad's Methode erhaltenen mehrbasischen Säuren der Fettreihe. Wir verweisen bezüglich derselben auf das Original.

Bringt man, nach M. Conrad und M. Guthzeit (4), 19 g *Chlormalonsäureäther* zu einer kalten Lösung von 25 g Kalihydrat in 200 g absolutem Alkohol, so scheidet sich *monochlormalons. Kalium* (22 g) krystallinisch aus. Durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether wird daraus freie *Monochlormalonsäure*, $CHCl(CO_2H)_2$, in harten glänzenden prismatischen Krystallen erhalten, die im Vacuum über Schwefelsäure trübe werden, an der Luft zerfliefsen. Sie schmilzt bei 133° und zerfällt bei 180° in Kohlensäure und Monochloressigsäure. Das *Silbersalz* ist ein weifser krystallinischer Niederschlag, der sich in kalter Salpetersäure löst, beim Erwärmen damit Chlorsilber abscheidet. Durch Erhitzen von Chlormalonsäureäther mit alkoholischem Ammoniak auf 130 bis 140° wurde *Imidodimalonyl-*

(1) Ann. Chem. 214, 31. — (2) Die vorläufigen Mittheilungen sind besprochen in den JBB. f. 1879, 612; f. 1880, 751, 752, 786, 888; f. 1881, 748; sowie Waltz, dieser JB., weiter unten. — (3) Ber. 1882, 1109. — (4) Ber. 1882, 605.

amid, $[CH(CONH_2)_2]_2NH$, welches aus heifsem Wasser in Prismen krystallisirt, erhalten, einmal auch *Amidomalonylamid*, $CH(CONH_2)_2NH_2$, welches glasglänzende, prismatische, in heifsem Wasser leicht lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 182° darstellt.

A. Haller (1) erhielt durch Einleiten von Chlorcyan in eine alkoholische Lösung von *Natriummalonsäureäther* und weitere Behandlung des Productes wie des aus Acetessigäther erhaltenen (2) *Cyanmalonsäureäther*, $CH(CN)(CO_2C_2H_5)_2$, als röthliche Flüssigkeit, welche nur durch Destillation im Vacuum farblos wird. Die Destillation ist mit Verlust verbunden, bei 25 mm Druck geht die Verbindung bei 120 bis 130° über. Dieselbe löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und alkalischen Flüssigkeiten. Sie reagirt stark sauer und zersetzt Carbonate unter Bildung von Salzen. Das *Natriumsalz*, $CNa(CN)(CO_2C_2H_5)_2$, ist eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche warzige oder strahlige Masse. Das *Calciumsalz*, $[C(CN)(CO_2C_2H_5)_2]_2Ca.2^1/_2H_2O$, krystallisirt aus wässeriger Lösung in schönen anorthischen Prismen, es ist in Alkohol leichter löslich als in Wasser. Beim Eindampfen seiner Lösung auf dem Wasserbade scheidet es sich in Oeltröpfchen aus. Das *Bleisalz*, $[CCN(CO_2C_2H_5)_2]_2Pb.H_2O$, krystallisirt aus Wasser in zu Haufen vereinigten Nadeln und schmilzt bei 87 bis 88° zu einer glasigen Masse.

Nach R. Panebianco (3) enthält Pantanelli's (4) krystallographische Beschreibung der *Tartronsäure* und des *Mangantartronates* verschiedene Irrthümer, durch welche sie hinfällig wird.

O. Hecht (5) hat die Löslichkeit des *normalen butters. Kalks* untersucht und graphisch dargestellt. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 19,35 Thle. wasserfreies Salz. Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit ab, erreicht bei 73° ein Minimum (14,83 Thle.) und steigt wieder etwas bis 100° (15,81 Thle.).

(1) Compt. rend. **95**, 142. — (2) Haller und Held, dieser JB. weiter unten. — (3) Gazz. chim. ital. **12**, 188. — (4) Daselbst **12**, 6. — (5) Ann. Chem. **213**, 65.

Zwischen 65 und 80° ist die Löslichkeit ziemlich constant (im Durchschnitt 15 Thle.). Es wird also in der Wärme nur ein relativ kleiner Theil des gelösten Salzes — etwa 23 Proc. — ausgeschieden. Hecht vermuthet die Ursache der abnormen Löslichkeit des butters. Kalks in der Existenz eines wasserreicheren Salzes; allerdings wurde zwischen 6 und 80° ein und dasselbe Salz $Ca(C_4H_3O_2)_2 . H_2O$ erhalten, bei — 5,5° aber schieden sich aus der bei 0° gesättigten Lösung reichlich Krystalle aus, die beim Pressen zwischen Fliefspapier bei etwas über 0° wieder vollständig zerflossen und deshalb nicht untersucht werden konnten.

E. Erlenmeyer und C. L. Müller (1) fanden, dafs die durch Addition von Brom zu Crotonsäure entstehende *α-β-Dibrombuttersäure* sich gegen weingeistiges Kali anders verhält als die α-β-Dibrompropionsäure (2), indem sie hauptsächlich (zu $^9/_{10}$; vgl. (3)) *β-Bromcrotonsäure* liefert neben wenig α-Säure. Das Kaliumsalz der letzteren ist in kaltem absolutem Alkohol sehr schwer, das der ersteren leicht löslich. *α-Bromcrotonsäure* bildet sich auch neben einer syrupösen Säure aus der durch Bromirung von α-Brombuttersäure entstehenden α-Dibrombuttersäure durch Erhitzen mit Wasser auf 110 bis 120°, oder Kochen mit Barytwasser, oder Digeriren mit Wasser und Silbercarbonat bei 100°. Durch Erwärmen von α-β-Dibrombuttersäure mit Jodkaliumlösung wird Crotonsäure erhalten, durch Destilliren mit 10 Thln. Wasser und $^1/_2$ Mol. Natriumcarbonat : Propylaldehyd, α-Brompropylen, CH_3–CH=CHBr, und eine dem Rückstand durch Aether zu entziehende syrupöse *Bromhydroxybuttersäure*. Das *Calciumsalz* der letzteren, $(C_4H_6BrO_3)_2Ca$, wird aus seiner Lösung durch Alkohol in feinen Nadeln ausgeschieden. Crotonsäure verbindet sich mit Unterchlorigsäure zu einer syrupförmigen Säure, welche ein krystallinisches Calciumsalz $(C_4H_6ClO_3)_2Ca$ und ein amorphes liefert; aus ersterem wird eine bei 53 bis 56° schmelzende Säure erhalten.

(1) Ber. 1882, 49. — (2) JB. f. 1881, 657. — (3) Michael und Norton, JB. f. 1880, 790.

S. Wleügel (1) gelang die Darstellung von *α-Nitrosobuttersäure*, $CH_3-CH_2-CH(NO)-COOH$, nach dem von Gutknecht (2) modificirten Verfahren zur Darstellung der Nitrosopropionsäure. Zu einer Mischung von 1,2 g (chlorfreiem) Natronhydrat, 3 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol wurden 5 g Aethylacetessigäther, dann 50 ccm Wasser und 5 g gelöstes (chlorfreies) Natriumnitrit gesetzt, darauf mit Salpetersäure angesäuert, mit Natronlauge alkalisch gemacht, nach zwei- bis dreitägigem Stehen mit Salpetersäure genau neutralisirt und mit Silbernitrat gefällt. Die freie Nitrosobuttersäure bildet seideglänzende, zweigartig zusammengewachsene Nadeln, welche bei 151° unter starker Gasentwickelung schmelzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Aether und Wasser, schmeckt und reagirt sauer. Das *Silbersalz*, $C_4H_6NO_3Ag$, wie oben angegeben oder durch Fällung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhalten, ist ein weißes, wenig lichtempfindliches, in Salpetersäure leicht lösliches Pulver.

F. Tiemann (3) fand, daß *Anilin* auf (eine ätherische Lösung von) *Acetoncyanhydrin* ebenso einwirkt wie auf Aldehydcyanhydrine, nur muß man einen Ueberschuß von Aceton (etwa 3 Mol. auf 2 Mol. Anilin) anwenden, weil die Umwandlung des Acetons durch Cyankalium und Salzsäure in Acetoncyanhydrin eine unvollständige ist. Das in Bezug auf das angewendete Anilin in fast theoretischer Menge erhaltene Product, das *α-Anilidoïsobutyronitril*, $(CH_3)_2C(NHC_6H_5)CN$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weißen glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 93 bis 94°, nicht löslich in kaltem Wasser, wenig in heißem, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Bei längerem Kochen mit Wasser tritt partielle Zersetzung ein. Das entsprechende *Amid*, $(CH_3)_2C(NHC_6H_5)CONH_2$, krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 137° schmelzen und sich leicht in Alkohol, Aether, heißem Wasser und Säuren lösen. *α-Anilidoïsobuttersäure*, $(CH_3)_2C(NHC_6H_5)COOH$, krystallisirt aus heißer concentrirter Lösung in strahlig gruppirten farblosen Nadeln

(1) Ber. 1882, 1057. — (2) JB. f. 1880, 773. — (3) Ber. 1882, 2039.

vom Schmelzpunkt 184 bis 185°, die sich auch in Alkohol und Aether leicht lösen.

R. Friedrich (1) berichtet in einer „vorläufigen Mittheilung" über die Zersetzung *monohalogenisirter Crotonsäuren* durch Alkalien. *β-Chlorcrotonsäure* (Schmelzpunkt 94,5°) zersetzt sich bei 70 bis 80°, *β-Chlorisocrotonsäure* (Schmelzpunkt 59,5°) erst bei 120 bis 130°; mit verdünnter wässeriger Kalilösung entsteht aus beiden *Tetrolsäure*, mit concentrirter hauptsächlich *Aceton* (Tetrolsäure wurde durch concentrirte Kalilauge bei 105° fast völlig in Aceton und Kohlensäure zersetzt). β-Chlorisocrotonsäure giebt mit concentrirter alkoholischer Kalilösung eine Säure $C_6H_{10}O_3 = C_4H_5(OC_2H_5)O_2$, welche bei 137,5° unter Zersetzung schmilzt und sich bei längerem Stehen mit Wasser und Spuren von Mineralsäuren schon in der Kälte quantitativ in Kohlensäure, Aceton und Alkohol spaltet. Dieselbe Säure entsteht aus beiden genannten Chlorcrotonsäuren durch Natriumäthylat. Mit methylalkoholischer Kalilösung wurde die homologe Säure $C_5H_8O_3$ vom Schmelzpunkt 128,5° erhalten. *α-Methyl-β-chlorcrotonsäure* (Schmelzpunkt 69,5°), aus Methylacetessigäther, giebt bei 140° mit concentrirter wässeriger Kalilösung nicht Monochlorpropylen (Demarçay (2)), sondern Methyläthylketon und Kohlensäure. *Chlorcrotonsäure aus Butylchloral* (Schmelzpunkt 97,5°) zersetzt sich mit wässeriger Kalilösung erst bei 190 bis 220° in Kohlensäure, Essigsäure, Oxalsäure, eine syrupartige Säure und Wasserstoff. Aus Crotonsäuredichlorid wurde eine bei 97 bis 98° schmelzende, aus Schwefelkohlenstoff in schönen Blättchen krystallisirende Chlorcrotonsäure erhalten.

C. Kolbe (3) veröffentlichte eine Untersuchung über die *Bromadditionsproducte der Crotonsäuren* und der *Methacrylsäure*. Das Verfahren von Engelhorn (4) zur Darstellung von Methacrylsäure (Behandlung von β-Bromisobuttersäure mit Barythydrat) gab eine äußerst geringe Ausbeute, da der größte Theil der Säure sich polymerisirte. Die Methacrylsäure wurde

(1) Ber. 1882, 218. — (2) JB. f. 1877, 691; daselbst ist von Chlorbutylen die Rede. — (3) J. pr. Chem. [2] **25**, 369. — (4) JB. f. 1879, 621.

daher nach Fittig und Prehn (1) durch Kochen von Citrabrombrenzweinsäure mit kohlens. Natron gewonnen und durch Vereinigung mit der berechneten Menge Brom in Schwefelkohlenstofflösung in *Dibromisobuttersäure* (Schmelzpunkt 48°) übergeführt. Dieselbe zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure, Bromwasserstoff, eine bei 100 bis 101° schmelzende, aus heifsem Benzol in feinen weifsen Nadeln krystallisirende *Bromoxybuttersäure,* $C_3H_5(OH)BrCOOH$ und sehr kleine Mengen von gewöhnlicher *Brommethacrylsäure* (Schmelzpunkt 63°) und eines neutralen flüchtigen Körpers, der aus Aceton und etwas Propylaldehyd zu bestehen scheint. Beim Kochen der Dibromisobuttersäure mit Natriumcarbonat entsteht das neutrale Oel in gröfserer Menge, nur untergeordnet bromhaltige Säuren, welche mit den vorstehenden identisch zu sein scheinen; beim Erwärmen der Dibromisobuttersäure mit Natronlauge ausschliefslich Brommethacrylsäure (das *Calciumsalz* derselben enthielt $3H_2O$). Die erwähnte Bromoxybuttersäure wird durch weiteres Kochen mit Wasser nicht wesentlich verändert, durch Brom dagegen sogleich unter Bildung von Brommetall zersetzt. Durch Behandlung mit Natriumamalgam wird sie in die bekannte *Oxyisobuttersäure,* $(CH_3)_2C(OH)$-COOH, übergeführt. Hieraus ergeben sich die Constitutionsformeln für die Bromoxybuttersäure (CH_3, CH_2Br)C(OH)-COOH, für die Dibromisobuttersäure (CH_3, CH_2Br)CBr-COOH und für die Methacrylsäure CH_2=C(CH_3)COOH, während =CH-CH(CH_3)COOH für letztere ausgeschlossen ist, da sie zu einer Dibrombuttersäure $CHBr_2$-CH (CH_3)-COOH führen würde. — Normale Crotonsäure verbindet sich mit Brom zu einer bei 87° schmelzenden *Dibrombuttersäure,* deren Verhalten gegen Alkalien schon von Körner (2), gegen alkoholisches Kali von Michaël und Norton (3) untersucht worden ist. Durch Kochen mit Wasser wird diese Dibrombuttersäure viel langsamer zersetzt als Dibromisobuttersäure. Die Producte bestehen aufser Kohlensäure und Bromwasserstoff

(1) JB. f. 1877, 711. — (2) JB. f. 1866, 817. — (3) JB. f. 1880, 7[illegible]

in *Bromcrotonsäure* vom Schmelzpunkt 90°, einer unkrystallisirbaren *Bromoxybuttersäure*, welche sich bei längerem Kochen mit Wasser in eine *Dioxybuttersäure* verwandelt (das amorphe *Baryumsalz* derselben entsprach bei 120° getrocknet der Formel $(C_4H_7O_4)_2Ba$) und sehr kleinen Mengen von Brompropylen. Durch Kochen mit kohlens. Natron entstehen dieselben Producte, jedoch die Bromoxybuttersäure in relativ kleinerer, das Brompropylen in relativ gröfserer Menge; dasselbe erwies sich als *β-Monobrompropylen* vom Siedepunkt 58 bis 59°. Es verbindet sich mit Brom zu dem bereits von Reboul (1) beschriebenen, bei 200° siedenden *Tribrompropan*. Durch Erwärmen mit Natronlauge wird ausschliefslich die bei 90° schmelzende Bromcrotonsäure gebildet, welche sich, entgegen der Angabe von Erlenmeyer und Müller (2), als eine völlig einheitliche Substanz erwies. — *Isocrotonsäure* (aus Acetessigäther durch Phosphorchlorid erhalten) verbindet sich mit Brom zu derselben, bei 87° schmelzenden Dibrombuttersäure, wie normale Crotonsäure.

Nach P. Melikoff (3) verbindet sich *β-Crotonsäure (Isocrotonsäure)* leicht und unter Erwärmung mit *unterchloriger Säure* beim Vermischen der wässerigen Lösungen. Ein Ueberschufs an letzterer wird durch gelbliche Färbung angezeigt. Die entstandene *Chloroxybuttersäure* bleibt beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung als dicke saure Flüssigkeit zurück, die auch bei längerem Stehen nicht krystallisirt. Das aus derselben dargestellte *Zinksalz* ist eine krystallinische Masse $C_4H_6ClZnO_3 . H_2O$, durchtränkt von einem gummösen Salze; die aus ersterem abgeschiedene Säure bildet Prismen, die sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Ihre alkoholische Lösung scheidet, mit alkoholischer Kalilösung vermischt, Chlorkalium ab, während *butylglycids. Kali* in Lösung bleibt ($C_4H_7ClO_3 + 2 KOH = \overline{CH_2-CH(O})-CH_2-COOK + KCl + 2 H_2O$); es wird, nach

(1) JB. f. 1872, 320. — (2) Dieser JB. S. 832. — (3) Ber. 1882, 2586.

Entfernung des überschüssigen Kalis durch Kohlensäure, durch Aether in öligen Tropfen gefällt. Die freie *Butylglycidsäure*, isomer mit der (1) Epihydrincarbonsäure, ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit vom Geruch der fetten Säuren. Das *Baryt-* und *Zinksalz* werden aus der wässerigen Lösung durch Aetheralkohol als klebrige Massen abgeschieden, auch das *Silbersalz* wird bald klebrig. Mit Chlorwasserstoff verbindet sich die Säure zu einer bei 98 bis 99° schmelzenden, in Prismen krystallisirenden *Chloroxybuttersäure*, deren *Zinksalz* $C_4H_6ZnClO_3 . H_2O$ in rhombischen Tafeln krystallisirt. Mit Wasser verbindet sich die Butylglycidsäure allmählich, sofort beim Erwärmen zu der *Butylglycerinsäure* von Hanriot (2), einer dicken, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen Flüssigkeit. Die *Alkalisalze* derselben sind krystallinisch, in Alkohol löslich, das *Baryum-* und *Zinksalz* amorph.

A. Saytzeff (3) theilte Näheres (4) über die *normale γ-Oxybuttersäure* und deren *Lacton* mit. Die Säure verflüchtigt sich im Exsiccator, ohne zu krystallisiren, sowie mit Wasserdämpfen. Das *Kaliumsalz*, $C_4H_7O_3K$, wird aus wässeriger Lösung als Syrup erhalten, der später zu strahligen Bündeln von faseriger Structur erstarrt; aus alkoholischer Lösung scheidet es sich in Warzen aus. An der Luft zerfliefst es rasch. Das *Natriumsalz*, $C_4H_7O_3Na$, verhält sich ähnlich wie das Kaliumsalz. Das höchst zerfliefsliche *Ammoniumsalz* wird aus wässeriger Lösung nur als Syrup, als alkoholischer in ziemlich grofsen kugelförmigen Aggregaten erhalten. Das *Baryumsalz*, $(C_4H_7O_3)_2 Ba$, wurde wie früher (5) als Syrup gewonnen, welcher zu einer krystallinischen, aus sternförmigen Aggregaten bestehenden Masse erstarrt; einmal blieb es amorph, wurde dann aber nach dem Trocknen bei 120° und Auflösen in Wasser krystallinisch erhalten. In Alkohol ist es fast unlöslich. Bezüglich des *Cal-*

(1) Vielleicht polymeren; vgl. Erlenmeyer, Ber. 1880, 460. — (2) Ann. chim. phys. [5] **17**, 104. — (3) J. pr. Chem. [2] **25**, 61; Bull. soc. chim. [2] **37**, 540 (Corresp.). — (4) JB. f. 1881, 708. — (5) JB. f. 1874, 592.

ciumsalzes werden die früheren (1) Angaben bestätigt. Das *Zinksalz*, $(C_4H_7O_3)_2Zn$, hinterbleibt beim Verdunsten der wässerigen wie alkoholischen Lösung als Syrup, der zu einer undeutlich krystallinischen Masse erstarrt. Das neutrale *Kupfersalz* ist eine dunkelblaue gummiartige Masse. Das *Silbersalz* schwärzt sich sehr leicht und konnte deshalb nicht rein erhalten werden. Während γ-Oxybuttersäure beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unverändert bleibt (1), wird das Butyrolacton durch Erhitzen mit Phosphorjodid und Behandlung des (wahrscheinlich aus Jodbuttersäure bestehenden) Productes mit Natriumamalgam in *normale Buttersäure* übergeführt.

J. Frühling (2) hat aus Trimethylenalkohol durch Ueberführung in das Bromhydrin, dann Cyanhydrin und Kochen des letzteren mit Kali *γ-Oxybuttersäure* dargestellt. Eine Mischung von 100 g Trimethylenalkohol und 70 g destillirter Bromwasserstoffsäure wird mit Bromwasserstoff gesättigt und 4 bis 6 Stunden in geschlossenen Röhren im Wasserbad erhitzt. Das Product wird mit Wasser versetzt, bis dasselbe keine Trübung mehr hervorruft, das abgeschiedene, hauptsächlich aus Trimethylenbromid bestehende Oel mit Bromwasserstoffsäure geschüttelt (welche das Bromhydrin löst), die Lösung mit der wässerigen vereinigt, mit Soda neutralisirt und mit Aether extrahirt. Das so erhaltene, noch durch Waschen mit Wasser von Trimethylenalkohol befreite *Trimethylenbromhydrin*, $CH_2OH-CH_2-CH_2Br$, bildet nach dem Trocknen eine etwas dickliche Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,5374 bei 20°, welche unter 185 mm Druck zwischen 98 und 112° überging. Die Ausbeute betrug 80 Proc. des Alkohols. Das Cyanid wurde bereitet durch Kochen mit Cyankalium und Alkohol von 90 Proc. Das *Trimethylencyanhydrin* ist auch im luftverdünnten Raume nicht ohne theilweise Zersetzung destillirbar. Es wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Salzsäure merklich zersetzt; beim Erhitzen damit scheint es zum Theil in γ-Chlorbuttersäure überzugehen, wes-

(1) JB. f. 1874, 592. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **86**, 616; Monatsh. Chem. **3**, 696.

halb die Ueberführung in γ-Oxybuttersäure besser durch Kalilauge bewerkstelligt wird. Die Oxysäure wurde durch Verwandlung in das *Lacton* und Darstellung des krystallisirten *Kalksalzes* und *Kalisalzes* identificirt (1). Das Lacton siedete bei 202 bis 203° und hatte bei 20° das spec. Gewicht 1,1302.

C. Willgerodt (2) hat das von Ihm (3) beschriebene *Acetonchloroform* in *Oxyisobuttersäure* (Acetonsäure) $(CH_3)_2C(OH)COOH$ übergeführt und damit die Constitutionsformel des ersteren $(CH_3)_2C(OH)CCl_3$ festgestellt. Die genannte Umwandlung beginnt schon, wenn man das Acetonchloroform mit Wasserdampf destillirt, sie ist vollständig, wenn man es mit Wasser 3 Stunden auf 180° erhitzt. Willgerodt knüpft an diese Reaction Betrachtungen, indem Er sie mit der Bildung der Oxyisobuttersäure aus Acetoncyanhydrin in Parallele setzt.

A. E. Matthews und W. R. Hodgkinson (4) machten eine vorläufige Mittheilung, der zufolge es Ihnen gelungen ist, *Acetonchlorür*, CH_3COCH_2Cl, durch verdünnt-alkoholisches Cyankalium in das *Cyanür*, CH_3COCH_2CN (Siedepunkt etwa 120 bis 125°) und dieses durch Salzsäure und Alkohol in *Acetessigäther* überzuführen.

S. Wleügel (5) untersuchte das Verhalten des *Nitrosoacetessigäthers*, über dessen Darstellung Er Näheres angiebt, gegen Reductionsmittel. Als solches diente Zinn und Salzsäure oder besser eine Lösung von Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure. Der Aether wird, da die Reaction unter starker Erwärmung vor sich geht, allmählich unter Kühlung eingetragen, nach einigen Stunden verdünnt, mit Schwefelwasserstoff gefällt, filtrirt, mit Natron genau neutralisirt, zur Trockne gedampft und der fein zerriebene Rückstand mit Petroleumäther ausgekocht. Letzterer hinterläfst beim Abdestilliren *Ketindicarbonsäureäther*, $C_{12}H_{16}N_2O_4$, als krystallinischen Rückstand, der durch Lösen in Alkohol, Fällen der Lösung durch Wasser und Umkrystallisiren gereinigt wird. Er bildet lange farblose Nadeln,

(1) Vgl. Saytzeff, dieser JB. S. 837. — (2) Ber. 1882, 2305. — (3) JB. f. 1881, 376. — (4) Ber. 1882, 2679. — (5) Ber. 1882, 1050.

C. Duisberg (1) veröffentlichte eine Untersuchung über den *Acetessigäther*. Durch Einwirkung von 1 Mol. Brom auf 1 Mol. in Aether gelösten Acetessigäthers wurde unter keinen Umständen die von Lippmann (2) beschriebene Verbindung beider Moleküle $C_6H_{10}Br_2O_3$, sondern ein Substitutionsproduct, der *Monobromacetessigäther*, $C_6H_9BrO_3$, erhalten. Beim Eintragen des Broms entwickelt sich nur wenig Bromwasserstoff, große Mengen dagegen beim Verdunsten der ätherischen Lösung über Kalk bei gewöhnlicher Temperatur. Der Monobromacetessigäther ist eine dunkelbraune Flüssigkeit von starkem, die Augen angreifenden Geruch und dem spec. Gewicht 1,511 bei 28° (3), bei schwachem Erwärmen oder längerem Stehen sich unter Bromwasserstoffentwickelung zersetzend. Er ist in Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether. Eisenchlorid bewirkt kirschrothe Färbung, Kupferacetat (4) einen saftgrünen, krystallinischen Niederschlag von *Kupfermonobromacetessigäther*, $(C_6H_8BrO_3)_2Cu$, der in Wasser schwer, in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether äußerst leicht löslich ist und daraus in kleinen dunkelgrünen (5) Nadeln krystallisirt. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich derselbe in Kupferbromür, Alkohol und Monobromaceton (?), bei trockener Destillation in Kupferbromür, Alkohol, Kohlensäure und Bromacetessigäther. Durch Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Acetessigäther wird *Dibromacetessigäther*, $C_6H_8Br_2O_3$, als hellgelbe (6), stechend und thränenreizend riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,884 bei 25° erhalten. Die Lösungen geben mit Barytwasser eine bordeauxrothe, mit Eisenchlorid eine hellrothe Färbung, mit Kupferacetat einen saftgrünen krystallinischen Niederschlag. Mit 3 Mol. Brom auf 1 Mol. Acetessigäther entsteht nicht, wie Conrad (7) angab, Dibromacetessigätherdibromid, $C_6H_8Br_4O_3$, sondern *Tri*-

(1) Ann. Chem. **213**, 133; Ber. 1882, 1378; letztere Mittheilung ist die neuere. — (2) JB. f. 1868, 511. — (3) 22° nach der Mittheilung in den Berichten. — (4) Nur in der Lösung des Aethers in Barytwasser, nach der Mittheilung in Ann. Chem. — (5) „hellgrünen" nach den Berichten. — (6) „bräunlichgelbe" nach den Berichten. — (7) JB. f. 1877, 690.

bromacetessigäther, $C_6H_7Br_3O_3$, eine hellgelbe, wenig stechend riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 2,144 bei 22°, die sich beim Erhitzen zersetzt. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid einen geringen hellrothen Niederschlag, mit Kupferacetat eine blafsgrüne, sehr zersetzliche *Kupferverbindung* (1). *Tetrabromacetessigäther*, $C_6H_6Br_4O_3$, wurde nicht durch Einwirkung von Brom auf Acetessigäther erhalten, aber durch Behandlung von Tribromacetessigäther mit 1 Mol. Brom. Er bildet eine röthlichgelbe dickliche Flüssigkeit vom spec. Gewicht 2,401 bei 17°, deren alkoholische Lösung mit Eisenchlorid eine rothe Färbung, mit Kupferacetat eine hellgrüne, in Aether lösliche *Kupferverbindung* giebt. *Pentabromacetessigäther*, $C_6H_5Br_5O_3$, wurde durch Erhitzen von Tribromacetessigäther mit überschüssigem Brom im Sonnenlichte auf 60° als bräunlichgelbe Flüssigkeit erhalten. Bei weiterem Erhitzen der Pentabromverbindung mit 2 Mol. Brom auf 140° blieb der gröfste Theil des ersteren unverändert, während sich geringe Mengen weifser Krystallnadeln ausschieden. — *Oxytetrolsäureäther*, $C_6H_8O_3$, scheidet sich in gelben, verfilzten Krystallnadeln aus, wenn eine Mischung von 10 g Monobromacetessigäther mit 28 ccm alkoholischem Ammoniak von 58,3 (2) Proc. Ammoniak (= 2 Mol. NH_3 auf 1 Mol. Acetessigäther), welche sich lebhaft erwärmt und bräunt, abgekühlt wird. (Durch concentrirtes wässeriges Ammoniak wird Monobromacetessigäther vollkommen zersetzt, unter Abscheidung einer schmierigen Substanz.) Die Bildung der neuen Verbindung kann nach der Gleichung $C_6H_9BrO_3 + NH_3 = C_6H_8O_3 + NH_4Br$ erfolgt sein, jedoch wird bei Anwendung von nur 1 Mol. Ammoniak ein sehr saures Product erhalten und auch bei 2 Mol. betrug die Ausbeute höchstens 11 Proc. der berechneten. Dennoch konnte ein weiteres einheitliches Zersetzungsproduct nicht erhalten werden. Der Oxytetrolsäureäther stellt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus

(1) In den Ann. Chem. noch nicht beschrieben. — (2) Soll wohl 5,83 heifsen, weil im anderen Falle nicht 2, sondern 20 Mol. NH_3 auf 1 Mol. Monobromacetessigäther kommen. *S.*

heifsem Alkohol schief prismatische, glänzende schwefelgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 127,5 bis 128° dar, deren alkoholische und besonders ätherische Lösung stark blau fluorescirt. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid himbeerroth gefärbt. Mit Natronlauge übergossen färben sich die Krystalle orangeroth, mit Barytwasser zinnoberroth, mit Kalkwasser hellbraun. Derselbe Oxytetrolsäureäther wird durch Behandlung von Monobromacetessigäther in ätherischer Lösung mit Natrium erhalten und zwar mit besserer Ausbeute (20 Proc. der berechneten). Bleibt die neue Verbindung mit einer Lösung von 1 Mol. NaOH einige Stunden stehen, so wird die anfangs orangerothe Lösung hellgelblich oder farblos (beim Erwärmen auf 80° schwach bräunlich); beim Ansäuern mit Salzsäure scheidet sich alsdann *Oxytetrolsäure*, $C_4H_4O_3 . H_2O$, in kleinen weifsen Nadeln ab. Dieselbe wird über Schwefelsäure, sowie bei 100° unter Wasserverlust gelb und sublimirt oberhalb 300° ohne zu schmelzen. Sie löst sich sehr leicht in Alkohol und in Aether und krystallisirt beim Verdunsten derselben in gelben wasserfreien Krusten, in heifsem Wasser löst sie sich sehr schwer mit gelbgrüner Farbe und krystallisirt daraus in kleinen gelben wasserfreien Prismen. Die wässerige Lösung wird durch wenig Eisenchlorid tief blau gefärbt. *Salze der Oxytetrolsäure. Baryumsalz,* $(C_4H_3O_3)_2Ba . 5H_2O$, durch Kochen der Säurelösung mit Baryumcarbonat dargestellt, bildet kleine weifse Nadeln. Das *Bleisalz,* $(C_4H_3O_3)_2Pb$, wird aus dem Baryumsalz durch Zusatz von Bleiacetat als kaum löslicher, graugelber, kleinkrystallinischer Niederschlag erhalten. Das *Ammoniumsalz* wird durch Eindampfen der Lösung in kleinen weifsen, sehr leicht löslichen Nadeln erhalten, während sich ein Theil der Lösung unter Bräunung zersetzt. Ein Kupfer- und Silbersalz konnte nicht erhalten werden. Durch Erhitzen der Säure mit überschüssigem, absolutem, mit Salzsäure gesättigtem Alkohol wurde der ursprüngliche, bei 128° schmelzende *Oxytetrolsäureäthyläther* erhalten. Wie in einer Nachschrift bemerkt wird, zeigt der Oxytetrolsäureäther und die Oxytetrolsäure grofse Aehnlichkeit mit dem *Succinylbernsteinsäureäther* und der *Chinonhydrodicar-*

bonsäure (Duisberg schreibt constant Chinhydrondicarbonsäure) von Herrmann, so dafs die Identität zu vermuthen ist (1). — Unter wässerigem Ammoniak verwandelt sich Acetessigäther, während ein Theil sich löst, in eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, die mehrmals mit Wasser gewaschen bei 0° vollkommen erstarrt. Wiederholt umkrystallisirt bildet der neue Körper, der *Paramidoacetessigäther*, $C_6H_{11}NO_2$, kleine farblose, monokline Tafeln, die bei 20 bis 21° schmelzen und bei 212 bis 214° ohne Zersetzung sieden, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, sowie in stark überschüssigem Ammoniak. Spec. Gewicht des geschmolzenen bei 30° 1,014. Die Bildung der Verbindung ist durch die Gleichung $C_6H_{10}O_3 + NH_3 = C_6H_{11}NO_2 + H_2O$ zu erklären; die Ausbeute ist um so besser, je kleiner der Ueberschufs an Ammoniak (40 g Acetessigäther geben mit 36 g Ammoniak [spec. Gewicht 0,917] 36 g reinen Paramidoacetessigäther); die ammoniakalische Lösung hinterläfst beim Verdunsten eine braune schmierige krystallinische Substanz (C_4H_5NO ?). Der Paramidoacetessigäther wird durch eine äquivalente Menge starker Salzsäure in Acetessigäther zurückverwandelt, dagegen durch überschüssige Salzsäure oder Natronlauge, sowie auch durch 4 stündiges Erhitzen mit Wasser auf 140° in Kohlensäure, Aceton, Alkohol und Ammoniak zersetzt; durch Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid auf 70° wird er, wie es scheint, vollkommen zersetzt. Harnstoff ist darauf selbst bei 150° ohne Einwirkung; salpetrige Säure, auf die ätherische Lösung einwirkend, erzeugt Ammoniumnitrit und Oxalsäure; trockener Chlorwasserstoff wird unter Bildung von Salmiak in einer Quantität aufgenommen, welche der Formel $2C_6H_{11}NO_2 + HCl = NH_4Cl + C_{12}H_{19}NO_4$ entspricht. Alkoholisches Ammoniak wirkt auf Acetessigäther wie wässeriges. Duisberg hält den Paramidoacetessigäther für identisch mit dem von Precht (2) mittelst Ammoniakgas erhaltenen, bei

(1) Später (Ber. 1883, 133) bestätigt, womit sich die Formel der Oxytetrolsäure ändert und die Rückbildung des Oxytetrolsäureäthers hinfällig wird. — (2) JB. f. 1878, 706.

25 bis 28° schmelzenden Körper. — Wird Acetessigäther bei — 6° mit Salzsäuregas gesättigt und dann unter Abhaltung der Feuchtigkeit längere Zeit sich selbst überlassen, so verwandelt er sich in einen niedrig siedenden Antheil, der aus Aceton, Essigäther, Alkohol und Wasser besteht, und einen hochsiedenden (hauptsächlich bei 290 bis 295°), der der Formel $C_8H_{10}O_3$ entspricht und *Carbacetessigäther* genannt wird ($2 C_6H_{10}O_3 = C_8H_{10}O_3 + C_4H_8O_2 + H_2O$). Derselbe bildet eine dickliche Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,136 bei 27°, deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird.

E. Lippmann (1) hält gegenüber den Einwürfen von Duisberg (2) an Seinen Angaben über das *Acetessigätherdibromid* $C_6H_{10}O_3Br_2$ fest, dessen Formel durch die Analysen der mit Sodalösung gewaschenen und mit Chlorcalcium getrockneten Substanz bestätigt wird. Der Körper ist als eine dem Acetonbromid analoge, sehr unbeständige Molecularverbindung anzusehen, die sich bei langem Stehen, schneller beim Erhitzen zersetzt.

M. Conrad (3) giebt Duisberg (4) zu, daſs der von Ihm (5) als *Dibromacetessigesterdibromid*, $C_6H_8Br_2O_3Br_2$, beschriebene Körper mit dem von Letzterem dargestellten *Tetrabromacetessigester*, $C_8H_6Br_4O_3$, identisch sein könne. Die von Duisberg angezweifelte Existenz des Naträthylacetessigesters werde durch die glatte Bildung von *Diäthylacetessigester* bei Einwirkung von Jodäthyl bewiesen. Endlich monirt Conrad die Widersprüche in den Angaben von Duisberg über die Darstellbarkeit gebromter Kupferacetessigester.

A. Haller und A. Held (6) stellten *Acetylcyanessigäther*, CH_3-CO-CH(CN)-$CO_2C_2H_5$, dar durch Einleiten von Chlorcyan in eine absolut-alkoholische Lösung von Natriumacetessigäther. Die Masse erwärmt und verdickt sich zu einem gelblichweiſsen Syrup. Man löst dieselbe, sobald der Geruch nach Chlorcyan

(1) Ber. 1882, 2142. — (2) Dieser JB. S. 841. — (3) Ber. 1882, 2133. — (4) Dieser JB. S. 841. — (5) Conrad, JB. f. 1877, 690. — (6) Compt. rend. 95, 235.

auftritt, in 1 Vol. Wasser, neutralisirt mit Soda, schüttelt zur Entfernung unveränderten Acetessigäthers mit Aether, säuert darauf an und schüttelt wiederum mit Aether aus. Dieser hinterläfst die neue Verbindung als orangegelbes Oel, das im Exsiccator allmählich erstarrt. Durch Destillation im Vacuum gereinigt bildet Acetylcyanessigäther eine farblose Krystallmasse von frischem Geruch, brennendem Geschmack und stark saurer Reaction. Er schmilzt bei 26° und erstarrt schwierig, blieb selbst bei —15° flüssig. Flüssig hat er bei 19° das spec. Gewicht 1,102. Die Ausbeute betrug 35 g aus 65 g Acetessigäther; viel geringer ist sie bei Ersetzung des Chlorcyans durch Cyangas. Die Verbindung zersetzt sich beim Kochen mit überschüssigem Kali in Kohlensäure, Essigsäure und Ammoniak (CH_3–CO–CH(CN)–$CO_2C_2H_5$ + 4 KOH = CO_3K_2 + 2 $C_2H_3KO_2$ + NH_3 + C_2H_6O + 2 H_2O), ebenso beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr. Mit Carbonaten bildet sie Salze. Das *Natriumsalz*, CH_3–CO–CNa(CN)–$CO_2C_2H_5$, bildet lange feine seidenglänzende Nadeln, die sich in jedem Verhältnifs in Wasser und Alkohol lösen; das *Calciumsalz*, $(C_7H_8NO_3)_2Ca . 2 H_2O$, klinorhombische Prismen von 105°32′, die sich in kaltem Wasser wenig, ziemlich leicht in siedendem, sehr leicht in Alkohol lösen.

H. B. Hill und C. R. Sanger (1) erhielten durch Mischen alkoholischer Lösungen von *Kaliumnitrit* und *Mucobromsäure* eine gelbe Flüssigkeit, welche sich bald erwärmte und Kohlensäure entwickelte. Wird die Erwärmung über 30° verhindert, so scheiden sich bald kleine flache Nadeln eines röthlichgelben Salzes $C_3HN_3O_7K_2$ aus, welche durch Fällen mit Alkohol aus ihrer wässerigen Lösung von beigemischtem Bromkalium befreit werden. Es ist in kaltem Wasser leicht, in verdünntem Alkohol schwer löslich. Die Lösung wird nur durch Bleiessig und Quecksilbersalze gefällt, in letzterem Falle tritt bald Zersetzung ein. Trocken verpufft das Salz beim Erwärmen oder durch Schlag, heftig beim Benetzen mit concentrirten Mineralsäuren.

(1) Ber. 1882, 1907.

Mit Wasser über 40° erwärmt zersetzt es sich (siehe unten), dagegen kann es aus verdünnter Kalilauge umkrystallisirt werden. In heißer concentrirter Kalilauge löst es sich mit blutrother Farbe; beim Erkalten scheiden sich braunrothe, sehr zerfließliche Tafeln einer neuen Verbindung aus, welche unter 100° explodirt und sich im feuchten Zustande rasch zersetzt. Vertheilt man das gelbrothe Salz in Schwefelkohlenstoff und tropft unter Abkühlung Brom zu, so scheidet sich Bromkalium aus und die Lösung hinterläßt eine neue Verbindung $C_3HBr_3N_2O_5$, welche durch Umkrystallisiren aus warmem Chloroform gereinigt wird. Sie bildet kleine, farblose, salmiakähnliche Krystalle, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, schwer in kaltem Chloroform, in Alkohol mit gelber Farbe löslich. Wird das gelbrothe Kalisalz mit Wasser auf 40 bis 60° erwärmt, so entwickeln sich Kohlensäure, Blausäure und salpetrige Säure, die Lösung wird bedeutend heller und hinterläßt beim Abdampfen fast farblose lange Nadeln eines neuen *Kaliumsalzes* $C_3H_2NO_4K \cdot H_2O$, welches aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren ist. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich und verpufft beim Erhitzen. Das entsprechende *Natriumsalz* $C_3H_2NO_4Na \cdot H_2O$ wird erhalten, indem eine Lösung von Mucobromsäure und Natriumnitrit auf 40 bis 60° erwärmt wird (das dem gelben Kalisalz entsprechende konnte nicht erhalten werden). Es bildet feine verfilzte farblose Nadeln, leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. Durch Doppelzersetzung wurden noch folgende Salze dargestellt : *Calciumsalz*, $(C_3H_2NO_4)_2Ca \cdot 4\,H_2O$; ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus der heißen Lösung in kleinen dicken glänzenden Prismen. *Baryumsalz*, $(C_3H_2NO_4)_2Ba \cdot 5\,H_2O$ (1), lange zugespitzte Prismen. *Bleisalz*, $(C_3H_2NO_4)_2Pb \cdot 4\,H_2O$ (2). *Kupfersalz*, $(C_3H_2NO_4)_2Cu$, kleine concentrische, an der Luft langsam verwitternde (?) Nadeln. Das *Silbersalz*,

(1) Der — in der Formel nicht angegebene — Wassergehalt folgt aus der Analyse, woselbst er — wohl durch einen Druckfehler — in der Columne „gefunden" statt in der „berechnet" steht. — (2) Der — in der Formel nicht angegebene — Wassergehalt folgt aus der Analyse, Columne „berechnet". *S.*

$C_3H_2NO_4Ag$, fällt aus der concentrirten Lösung des Kaliumsalzes durch Silbernitrat in kleinen glänzenden, in Wasser ziemlich leicht löslichen Nadeln aus. — Auf *Mucobromsäureäther* wirkt Kaliumnitrit in anderer Weise als auf die freie Säure : es bilden sich kleine farblose Prismen eines in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Kaliumsalzes $C_6H_6NO_6K$.

F. König (1) empfiehlt die Zersetzung von *Ammoniumtartrat* unter dem Einfluſs der Fäulniſsbacterien (2) zur Gewinnung von *Bernsteinsäure*. Er giebt folgende Vorschrift zur Darstellung. 2 kg Weinsäure werden in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und auf 40 Liter verdünnt; man fügt dann 20 g Kaliumphosphat, 10 g Magnesiumsulfat, einige g Chlorcalcium und etwa 20 ccm einer gährenden Ammoniumtartratlösung hinzu, die man durch Verdünnen einer Probe der Mischung mit 4 Thln. Wasser und Stehenlassen während einiger Tage leicht erhält. Man erhält die Masse bei möglichst beschränktem Luftzutritt so lange bei 25 bis 30°, bis keine Weinsäure mehr nachzuweisen ist (6 bis 8 Wochen), dampft dann ein, klärt mit Eiweiſs und kocht mit Kalkmilch bis zur bleibenden alkalischen Reaction; nach dem Erkalten wird der bernsteins. Kalk abgepreſst und mit Schwefelsäure zersetzt. Obiges Quantum gab über 500 g reine Bernsteinsäure.

Nach A. Claus und H. Wagner (3) entstehen bei der Darstellung von *Dibrombernsteinsäureäther* nach Kekulé's (4) Vorschrift erhebliche Mengen von saurem *Dibrombernsteinsäureäther*, $C_2H_2Br_2(CO_2H)(CO_2C_2H_5)$. Derselbe ist in der nach Abscheidung des neutralen Aethers durch Wasser verbleibenden Lösung enthalten und wird durch Eindampfen derselben gewonnen. Er ist in heiſsem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt aus denselben in farblosen, bei 275° schmelzenden Tafeln. Durch Erhitzen mit 2 Thln. mit Salzsäure gesättigtem Alkohol auf 100° wird er in den Diäthyläther (Schmelzpunkt 59°) übergeführt. Das *Kaliumsalz*, $C_2H_2Br_2(CO_2K)$

(1) Ber. 1882, 172. — (2) JB. f. 1881, 1139. — (3) Ber. 1882, 1844. — (4) JB. f. 1861, 361.

$(CO_2C_2H_5)$, wird aus der alkoholischen Lösung durch alkoholisches Kali in feinen Nadeln gefällt und krystallisirt aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, in farnkrautartig gruppirten Kryställchen mit $1^1/_2$ Mol. Wasser. Das *Natriumsalz* bildet dendritenförmige Krystallmassen, die 2 Mol. Wasser enthalten. Das *Silbersalz*, $C_2H_2Br_2(CO_2Ag, CO_2C_2H_5) . 1^1/_2 H_2O$, ist ein krystallinischer Niederschlag, der sich in kochendem Wasser lösen läſst, aber schnell unter Abscheidung von Bromsilber zersetzt wird. Während Ammoniak auf den neutralen Dibrombernsteinsäureäther nur schwierig einwirkt, scheidet sich beim Einleiten desselben in eine alkoholische Lösung des sauren Aethers *dibromsuccinamins. Ammoniak* als feinkörniger Niederschlag aus, der sich in Wasser leicht löst und daraus beim Eindunsten eisblumenartig krystallisirt. Die Abscheidung der freien Dibromsuccinaminsäure miſslang, an ihrer Stelle wurde Dibrombernsteinsäure erhalten. Der *saure Dibrombernsteinsäuremethyläther* entsteht auf gleiche Weise als Nebenproduct des neutralen (bei 61,5° schmelzenden) Methyläthers. Er krystallisirt würfelähnlich und ist nicht unzersetzt schmelzbar. Das *Natriumsalz*, $C_2H_2Br_2(CO_2Na, CO_2CH_3) . 4 H_2O$, krystallisirt aus der concentrirten wässerigen Lösung in langen Nadeln. *Dibrombernsteinsäureäthylmethyläther*, $C_2H_2Br_2(CO_2C_2H_5, CO_2CH_3)$, durch Erhitzen des sauren Aethyläthers mit methylalkoholischer Salzsäure auf 100° dargestellt, bildet glasglänzende, bei 62,5° schmelzende Krystalle. Wirkt Zink auf eine Lösung von Dibrombernsteinsäureäther in Bromäthyl ein, so bleibt letzteres unangegriffen, während ersteres in ein dickflüssiges brom- und zinkhaltiges Oel von inconstanter Zusammensetzung (1) übergeht. Dasselbe wird von Bromäthyl bis 150° nicht verändert, bei trockener Destillation oder Destillation mit Wasserdämpfen unter Bildung von *Fumarsäureäther* (der in fast quantitativer Menge übergeht), durch Kochen mit Kalilauge oder Salzsäure unter

(1) Nach Claus ist dasselbe „ohne Zweifel" ein Gemisch zweier bestimmter Verbindungen, deren Formeln aber gar nicht mit den von Tenner ausgeführten Analysen übereinstimmen. *S.*

Bildung fast der (aus dem Dibrombernsteinsäureäther) berechneten Menge *Fumarsäure* zersetzt. — Claus und Tenner fanden alle Angaben von Claus und Helpenstein (1) über die Einwirkung des Ammoniaks auf Dibrombernsteinsäureäther bestätigt, wiedersprechen aber durchweg denen von Lehrfeld (2) und bezweifeln, daſs Derselbe mit Dibrombernsteinsäureäther gearbeitet habe. Nach Ihrem Befunde wird ferner bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf freie Dibrombernsteinsäure nur *ein* Bromatom eliminirt, indem neben geringen Mengen von Diamidobernsteinsäure hauptsächlich *Bromamidobernsteinsäure* entsteht. Die Reinigung der letzteren ist schwierig und nur durch fractionirte Fällung des *Silbersalzes* zu erreichen; die mittleren pulverig-krystallinischen Fractionen entsprechen der Formel $C_2H_2Br(NH_2)(CO_2Ag)_2$. Die freie Säure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt in kleinen sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 140°. Zur Abscheidung der *Diamidobernsteinsäure* aus ihren Salzen muſs deren Lösung zuerst mit Aether übergossen und dann unter fortwährendem Schütteln tropfenweise mit verdünnter Salzsäure versetzt werden; verfährt man umgekehrt, so geht fast sämmtliche Diamidosäure in eine in Aether unlösliche, in groſsem Ueberschuſs von Salzsäure lösliche, weiſse flockige Masse von anderer Zusammensetzung über.

Nach E. Mulder und H. J. Hamburger (3) verwandelt sich *dibrombernsteins. Natron* bei der Behandlung mit einer Lösung von Natrium (4 Atome auf 1 Mol. des ersteren) in absolutem Alkohol in eine gelatinöse Masse von *monobromäthyläpfels. Natron*, $NaO-CO-CHBr-CH(OC_2H_5)-CO-ONa$, welches, durch Lösen in Wasser, Fällen mit Alkohol und Auswaschen mit Alkohol gereinigt, eine voluminöse, sehr hygroskopische Masse darstellt. Durch das Natriumäthylat wird also nur eines der Bromatome durch Oxäthyl ersetzt.

(1) JB. f. 1881, 709. — (2) Daselbst, 710. — (3) Rec. Trav. chim. **1**, 154.

F. Beilstein und E. Wiegand (1) erhielten bei der Behandlung von *isodibrombernsteins. Baryum* mit *Silberoxyd* in der Kälte statt der erwarteten Oxysäure $C_4H_4O_5$ *Brenztraubensäure* und Kohlensäure. Es war demnach die entstandene Säure im Momente der Bildung nach der Gleichung : $CO_2H-CH_2-CO-CO_2H = CO_2 + CH_3-CO-CO_2H$ zerfallen.

J. A. Le Bel (2) stellte Betrachtungen über die *geometrischen Formeln* der *Maleïnsäure* und *Fumarsäure* an, welche sich ohne die beigefügten Zeichnungen nicht wiedergeben lassen.

R. Anschütz (3) hatte die Bildung von *Maleïnsäureanhydrid* bei der Destillation von Fumarsäure mit essigsäurehaltigem Acetylchlorid so erklärt, dafs die Fumarsäure sich mit der Essigsäure zu Acetyläpfelsäure verbindet und diese durch das Acetylchlorid in Acetyläpfelsäureanhydrid verwandelt wird, welches bei der Destillation in Essigsäure und Maleïnsäureanhydrid zerfällt. R. Anschütz und C. Bennert (4) erhielten nun aber bei der Einwirkung eines Gemisches von Acetylchlorid und Eisessig auf Fumarsäure statt des erwarteten Acetyläpfelsäureanhydrids *Monochlorbernsteinsäureanhydrid*, dessen Bildung Sie durch die Gleichungen $CH_3COOH + CH_3COCl = (CH_3CO)_2O + HCl$; $C_2H_2(CO_2H)_2 + HCl = CHCl(COOH)-CH_2COOH$; $CHCl(COOH)-CH_2COOH + CH_3COCl = O=(-CO-CHCl-CH_2-CO-)$ erklären. *Monochlorbernsteinsäure*, $CHCl(COOH)-CH_2COOH$, wird erhalten durch 12- bis 14 stündiges Erhitzen von Fumarsäure mit bei 0° gesättigter Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig im Wasserbade. Sie krystallisirt beim Erkalten aus, ist leicht löslich in Wasser und heifsem Eisessig und schmilzt bei 151,5 bis 152°. *Monochlorbernsteinsäureanhydrid*, $O=(-CO-CHCl-CH_2-CO-)$, erhält man durch Erhitzen der freien Säure mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohre im Wasserbade (beim Kochen tritt keine Reaction ein) und Destillation im luftverdünnten Raume. Es bleibt oft tagelang im Zustand der Ueber-

(1) Ber. 1882, 1499. — (2) Bull. soc. chim. [2] 37, 300. — (3) JB. f. 1881, 718. — (4) Ber. 1882, 640.

schmelzung. Das feste löst sich leicht in warmem Chloroform, schmilzt bei 40 bis 41° und siedet unter 14 bis 15 mm Druck bei 130 bis 131°, unter 11 bis 12 mm Druck bei 125 bis 126°. Unter gewöhnlichem Druck destillirt, zerfällt es glatt in Maleïnsäureanhydrid und Salzsäure : $O=(-CO-CHCl-CH_2-CO-) = O=(-CO-CH=CH-CO-) + HCl$. Dennoch wird hierdurch die eingangs erwähnte Bildung von Maleïnsäureanhydrid nicht genügend erklärt, da letztere auch bei der Destillation des Reactionsproductes von Acetylchlorid und Eisessig auf Fumarsäure unter vermindertem Druck und zwar ohne Salzsäureentwickelung auftritt. Aus *Monobrombernsteinsäure* (vom Schmelzpunkt 160°), erhalten durch Erhitzen von Fumarsäure mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig, wurde ebenso durch Erhitzen mit Acetylchlorid im zugeschmolzenen Rohr *Monobrombernsteinsäureanhydrid*, $O=(-CO-CHBr-CH_2-CO-)$, als farblose Flüssigkeit erhalten, die unter 11 mm Druck bei 137° siedet, sehr schwierig erstarrt und dann bei 30 bis 31° schmilzt. Unter gewöhnlichem Druck destillirt spaltet sie sich in Maleïnsäureanhydrid und Bromwasserstoff. Es scheint folglich eine Eigenschaft aller monosubstituirten Bernsteinsäureanhydride zu sein, bei der Destillation Maleïnsäureanhydrid zu liefern.

W. H. Perkin (1) hat Seine (2) Versuche über denselben Gegenstand ebenfalls fortgesetzt. Er findet nun, daſs reines *Acetylchlorid* mit *Fumarsäure* 7 bis 8 Stunden auf 140° erhitzt, auf letztere einwirkt. Die entstandene klare, fast farblose Flüssigkeit giebt bei der Destillation unter vermindertem Druck als Hauptproduct Maleïnsäureanhydrid und daneben *Chlorbernsteinsäureanhydrid*. Er verwirft daher auch den neueren Erklärungsversuch für das Auftreten des Maleïnsäureanhydrids von Anschütz und Bennert (vgl. den vorigen Artikel) und hält Maleïnsäureanhydrid für das primäre Product der Einwirkung von Acetylchlorid auf Fumarsäure, Chlorbernsteinsäureanhydrid dagegen für das secundäre Product der Vereinigung

(1) Ber. 1882, 1072; Chem. Soc. J. **41**, 268. — (2) JB. f. 1881, 716.

von Salzsäure mit Maleïnsäureanhydrid: COOH–CH=CH–COOH + C_2H_5OCl = $\overline{\text{CO–CH=CH–COO}}$ + HCl + C_2H_5O–OH; $\overline{\text{CO–CH=CH–COO}}$ + HCl = $\overline{\text{CO–CHCl–CH}_2\text{–CO–O}}$. In der That giebt Maleïnsäureanhydrid, mit einer gesättigten Lösung von Salzsäure in Eisessig im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, Chlorbernsteinsäure.

E. Baudrowski (1) machte eine weitere (2) Mittheilung über *Acetylendicarbonsäure.* Die wasserfreie Säure $C_4H_2O_4$, durch Trocknen der wasserhaltigen über Schwefelsäure dargestellt, krystallisirt aus Aether in dicken, spröden, vierseitigen Tafeln, die bei 175° unter Zersetzung schmelzen; sie ist viel resistenter und weniger leicht löslich als die wasserhaltige. Der *Methyläther*, $C_4O_4(CH_3)_2$, durch Erwärmen des sauren Kaliumsalzes mit 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 4 Thln. Methylalkohol erhalten, ist eine aromatisch und stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 195 bis 198° unter geringer Zersetzung siedet. Acetylendicarbonsäure verbindet sich sehr leicht mit Haloidsäuren zu substituirten Fumarsäuren, wenigstens ist die durch Bromwasserstoff entstehende Säure $C_4H_3BrO_4$ vom Schmelzpunkt 177 bis 178° identisch mit *Bromfumarsäure* (3). *Chlorfumarsäure,* $C_4H_3ClO_4$, setzt sich beim Schütteln von Acetylendicarbonsäure mit der zur Lösung erforderlichen Menge rauchender Salzsäure allmählich als weifser Niederschlag ab. Aus Aether scheidet sie sich in Warzen ab, die unter dem Mikroskop kleine Nädelchen erkennen lassen. Sie schmilzt bei 178°, destillirt unter Zersetzung bei etwa 190° und ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Das *saure Kaliumsalz,* $C_4H_2ClO_4K$, bildet kleine, blendend weifse Krystalle, die sich schwer in Wasser lösen, bei langsamem Abdampfen ziemlich grofse, durchsichtige Prismen des 1- bis 2axigen Systems. Das *Silbersalz,* $C_4HClO_4Ag_2 . H_2O$, fällt aus neutralisirten Säurelösungen durch Silbernitrat in weifsen, mikroskopischen, sechsseitigen Blättchen aus. Das *Bleisalz,* $C_4HClO_4Pb . 2 H_2O$, ist

(1) Ber. 1882, 2694. — (2) JB. f. 1879, 636. — (3) Petri, JB. f. 1879, 631.

ein anfangs amorpher, bald krystallinisch werdender Niederschlag. Die Säure scheint hiernach mit der von Perkin und Duppa (1) beschriebenen Säure $C_4H_3ClO_4$ identisch zu sein, verschieden dagegen von der Carius'schen (2). Die *Jodfumarsäure*, $C_4H_3JO_4$, mittelst bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure erhalten, bildet feine, glasglänzende, in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösliche Krystalle, welche bei 182 bis 184° unter Zersetzung schmelzen. Das *saure Kaliumsalz*, $C_4H_2JO_4K$, bildet kleine, gut ausgebildete, wenig lösliche Krystalle, das *Bleisalz*, $C_4HJO_4Pb . 2H_2O$, und das *Silbersalz*, $C_4HJO_4Ag_2$, anfangs amorphe, dann krystallinisch werdende Niederschläge. Durch unterchlorige Säure wird Acetylendicarbonsäure unter Entweichen von Chlor und Kohlensäureanhydrid zersetzt.

L. Liebermann (3) hat, um die Ursache des beim raschen Erhitzen von *Weinsäure* bemerkbaren starken Geruches nach verbranntem Zucker zu erforschen, die Zersetzungsproducte der Weinsäure näher untersucht und gefunden, daſs Wasser daraus eine flüchtige aldehydartige (4) Substanz aufnimmt, welche alkalische Kupferlösung schon in der Kälte reducirt und mit ammoniakalischer Silberlösung einen starken Silberspiegel giebt. Um das Mengenverhältniss der Destillationsproducte zu ermitteln, wurden 250 g Weinsäure, mit $^1/_8$ Glaspulver gemischt, aus einer Retorte destillirt und hierbei auſser groſsen Mengen Kohlensäure und Kohlenoxyd nur erhalten : 9,24 g Brenztraubensäure, 2,11 g Brenzweinsäure, 0,4 g Ameisensäure, 3,0 g theerartige Stoffe, 2,0 g harzartige Stoffe, Aldehyd (Formaldehyd?) und flüchtige Säure, Spuren von Milchsäure und Essigsäure.

M. A. Pictet (5) hat Seine (6) Untersuchung über die *Aether der Weinsäure* ausführlich mitgetheilt. 1. *Aether mit Alkoholradicalen* können in reinem Zustande und mit guter Ausbeute nur auf dem von Pictet und Anschütz (7) an-

(1) JB. f. 1860, 252. — (2) JB. f. 1870, 666. — (3) Ber. 1882, 428. — (4) Vgl. Völckel, JB. f. 1853, 424. — (5) Arch. ph. nat. [3] 7, 82. — (6) JB. f. 1881, 713. — (7) JB. f. 1880, 804.

gegebenen Wege, d. h. durch Behandlung der alkoholischen Lösungen mit Chlorwasserstoff gewonnen werden; es wird hierbei ein Gemenge von neutralem und saurem Aether erhalten, welcher durch Destillation im Vacuum getrennt wird: nur der neutrale Aether geht über. Die reinen Weinsäureäther sind farblos, geruchlos, von neutraler Reaction und ohne Zersetzung destillirbar. Der Methyl- und Aethyläther schmecken süfs. Sie lösen sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Wasser, durch welches sie jedoch vollständig zersetzt werden; schon an feuchter Luft nehmen sie sehr schnell eine saure Reaction an. *Methyläther*, stark lichtbrechendes Oel vom spec. Gewicht 1,3284 bei 20°, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrend. Der feste Aether schmilzt bei 48° und siedet bei 280°. *Aethyläther*, weniger dicke Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,2059 bei 20°, bei —18° noch flüssig, bei 280° siedend. *Normalpropyläther*, noch leichtflüssiger, vom spec. Gewicht 1,1344 bei 20° und Siedepunkt 303°. *Isopropyläther*, Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,1300 und Siedepunkt 275°. Der Isobutyläther ist schon beschrieben (1). — 2. *Aether mit Säureradicalen.* Durch Einwirkung von 3 Mol. Acetylchlorid auf 1 Mol. Weinsäure wird zunächst *Diacetylweinsäureanhydrid* (2) erhalten; dasselbe zerfliefst an feuchter Luft zu *Diacetylweinsäure*, welche unterhalb 0° fest wird ohne zu krystallisiren. Die Säure löst sich leicht in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Chloroform und Benzol. Das auf analoge Art erhaltene *Dibenzoylweinsäureanhydrid* bildet kleine weifse, sehr hygroskopische Nadeln vom Schmelzpunkt 174°. In Benzol und Chloroform ist es wenig löslich, noch weniger in Aether. In kaltem Wasser unlöslich, löst es sich in heifsem unter Bildung von *Dibenzoylweinsäure.* Diese krystallisirt in sternförmig vereinigten Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, löst sich leicht in Alkohol, weniger in Chloroform, kaum in kaltem Wasser und Benzol. Sie schmilzt bei 90° und bleibt beim Abkühlen flüssig; höher erhitzt verliert sie Wasser und verwandelt

(1) JB. f. 1881, 713. — (2) Ballik, Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **89**, 26; Pilz, daselbst **44**, 47; Perkin, Ann. Chem. Pharm. Suppl. **5**, 274.

sich in eine krystallinische, gegen 132° schmelzende Masse (Anhydrid?). — 3. *Aether mit Alkohol- und Säureradicalen* werden sowohl durch Behandlung der Aether der ersten Classe mit Säurechloriden, als der der zweiten Classe mit Alkoholen und Salzsäure gewonnen. Ueber ihre Eigenschaften ist schon (1) berichtet worden. — Die *Circularpolarisation* vorstehender Aether untersuchte Pictet an denen der ersten Classe im flüssigen Zustande ohne Lösungsmittel, an den übrigen in Lösung. Aus der Vergleichung der in folgender Tabelle auszüglich zusammengestellten Resultate ergiebt sich, daſs die specifische Drehung nach rechts zunimmt mit steigendem Kohlenstoffreichthum des Alkoholradicals, dagegen abnimmt mit steigendem Kohlenstoffreichthum des Säureradicals. Zahlreiche Derivate sind linksdrehend :

Substanz	Bei 20°		Bei 100°	
	Dichte	$[\alpha]_D$	Dichte	$[\alpha]_D$
Weinsäuremethyläther	1,3284	+ 2,142	1,2500	+ 5,996
Weinsäureäthyläther	1,2059	+ 7,659	1,1279	+ 13,291
Weinsäurenormalpropyläther	1,1344	+ 12,442	1,0590	+ 17,110
Weinsäureïsopropyläther	1,1300	+ 14,886	1,0537	+ 18,821
Weinsäureïsobutyläther	—	—	1,0145	+ 19,874

Substanz	Lösungsmittel	c = g in 100 ccm Lösung	d = Dichte der Lösung bei t^0_d	t_d	$[\alpha]_D$ bei t^0_α	t_α
Diacetylweinsäure-anhydrid	Benzol	2,091	—	—	+ 58,69	—
	"	1,045	—	—	+ 63,08	—
	Aceton	11,656	0,838	26°	+ 59,70	26°
	"	4,403	0,807	26°	+ 62,04	25°
	Wasser	17,947	—	—	— 23,04	22°
	"	14,357	—	—	— 22,48	"
Diacetylweinsäure	"	11,486	—	—	— 22,16	"
	"	9,189	—	—	— 21,50	"
	"	7,351	—	—	— 21,33	"
	"	4,705	—	—	— 20,07	"

(1) JB. f. 1881, 714.

Substanz	Lösungsmittel	c = g in 100 ccm Lösung	d = Dichte der Lösung bei t^0_d	t_d	$[\alpha]_D$ bei t^0_α	t_α
Diacetylweinsäure	Wasser	3,764	—	—	— 19,32	22°
	Aethylalkohol	7,367	—	—	— 23,63	—
	"	4,911	—	—	— 23,14	—
	"	3,274	—	—	— 21,52	—
	Methylalkohol (d = 0,824)	4,681	0,843	15°	— 23,74	15°
Diacetylweinsäuremethyläther	Alkohol (d = 0,826)	3,566	0,834	18°	— 14,23	18°
	"	3,254	0,833	—	— 14,29	15°
Diacetylweinsäureäthyläther	Alkohol (d = 0,826)	23,644	0,884	—	+ 1,02	17°
Diacetylweinsäurepropyläther	Alkohol (d = 0,826)	7,855	0,847	15°	+ 7,04	14°
		3,253	0,834	15°	+ 6,52	15°
Diacetylweinsäureisobutyläther	Alkohol (d = 0,826)	13,559	0,857	15°	+ 10,51	14°
		7,953	0,846	14°	+ 10,29	15°
Dibenzoylweinsäureanhydrid	Aceton	4,644	0.816	18°	+142,94	18°
	"	1.572	0,800	18°	+143,22	18°
Dibenzoylweinsäure mit Krystallwasser	Aethylalkohol (d = 0,818)	8,933	0,854	15°	—110,91	17°
		4,994	0,839	15°	—112,05	15°
	Methylalkohol	4,857	0,850	17°	—116,30	19°
Dibenzoylweinsäure, wasserfrei	Aethylalkohol (d = 0,818)	8,506	0,854	15°	—116,47	17°
		4,755	0,839	15°	—117,68	15°
	Methylalkohol	4,625	0,850	17°	—122,14	19°
Dibenzoylweinsäuremethyläther	Alkohol	0,245	0,818	17°	— 96,61	20°
	Chloroform	11,612	1,463	19°	— 88,24	19°
	"	8,598	1,471	18°	— 88,78	19°
Dibenzoylweinsäureäthyläther	Alkohol (d = 0,815)	9,175	0,844	16°	— 54,50	16°
		5,733	0,835	16°	— 57,72	16°
	"	2,693	0,824	16°	— 60,02	19°
Dibenzoylweinsäureïsobutyläther	Alkohol (d = 0,818)	14,085	0,850	22°	— 48,86	22°
		4,922	0,827	19°	— 42,94	19°
	"	2,880	0,823	18°	— 41,95	19°

F. W. Clarke (1) beschrieb einige weitere Salze der sogenannten *tartrantimonigen Säure* (2). Dieselben wurden aus dem Baryumsalz durch Umsetzung mit den betreffenden Sulfaten erhalten. Das *Anilinsalz*, $Sb(C_4H_4O_6)OH . C_6H_7N$, bildet

(1) Ber. 1882, 1540. — (2) JB. f. 1880, 806.

weiſse, oft mehrere cm lange Prismen vom spec. Gewicht 1,890 bei 11°. Das *Chininsalz* und *Atropinsalz* sind gummiartig und sehr löslich; das erstere ist wasserfrei, das letztere enthält 2 Mol. Wasser. Aus dem Silbersalz wurde durch Zersetzung mit Tetramethylammoniumjodid das *Tetramethylammoniumsalz* in sehr löslichen seideartigen Büscheln erhalten.

C. Pavesi (1) machte eine Mittheilung über Bereitung und Anwendung von *albuminirtem Ferroborotartrat*.

An dem unten angegebenen Orte wird über eine Mittheilung von Lidoff (2) berichtet, deren Inhalt — Umbildung von *Weinsäure* in *Traubensäure* — sich vollkommen mit dem Referate über eine angebliche Beobachtung von Jawein (3) deckt. Wie es scheint, hat Jawein in Seiner damaligen Mittheilung den Autor anzugeben vergessen.

V. Juslin (4) stellte durch 12stündiges Erhitzen von *normaler Valeriansäure* mit der nöthigen Menge Brom in geschlossenen Röhren *Bromvaleriansäure* und aus dieser nach dem Verjagen des absorbirten Bromwasserstoffs durch Erhitzen mit überschüssigem starkem wässerigen Ammoniak *normale Amidovaleriansäure* $C_5H_{11}NO_2$ dar. Diese krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, aus Wasser in langen prismatischen Nadeln, ist in Wasser sehr löslich, wenig in Alkohol, fast nicht in Aether. Sie sublimirt ohne zu schmelzen.

A. Lipp (5) untersuchte den *normalen Butylaldehyd* und die daraus dargestellte *Normalamidovaleriansäure*. Der Aldehyd wurde nach Linnemann (6) durch Destillation von je 15 g eines Gemisches von 1 Mol. butters. und 2 Mol. ameisens. Kalk dargestellt; wird je 1 Thl. des Gemisches mit 2 Thln. Eisenfeile gemengt, so können auch je 50 g auf einmal destillirt werden. Von dem aus zwei Schichten bestehenden Destillat wurde die obere fractionirt und die Fraction 70 bis 110° mit concentrirtem Natriumdisulfit geschüttelt, in dem sie sich bald unter

(1) Pharm. J. Trans. [3] **12**, 864. — (2) Bull. soc. chim. [2] **37**, 542 (Corresp.). — (3) JB. f. 1881, 715. — (4) Bull. soc. chim. [2] **37**, 3. — (5) Ann. Chem. **211**, 354. — (6) JB. f. 1872, 339.

Erwärmung löste. Eine feste Verbindung war weder durch Abkühlung noch durch Alkohol zu erhalten. Die mit Aether gewaschene Lösung wurde daher mit kohlens. Natron destillirt, welches den Aldehyd nicht verändert. Der Aldehyd siedete bei 73 bis 74°. Durch wässeriges Ammoniak wird er dickflüssiger und scheidet bei 0° harte, stark glänzende Krystalle von *Normalbutylaldehydammoniak*, $C_4H_8N_2O . 3^1/_2 H_2O$, ab. Dieselben Krystalle werden aus einer Lösung des Aldehyds in ätherischem Ammoniak erst auf Zusatz von Wasser erhalten. Sie halten sich im Kalkexsiccator unter 4° unverändert, zerfliefsen aber bald, selbst im Exsiccator, bei höherer Temperatur unter Abgabe von Wasser. Sie bilden rhombische Pyramiden, lösen sich sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Aether und schmelzen bei 31° unter Bildung zweier Schichten, die sich beim Umrühren und Abkühlen wieder zu den Krystallen vereinigen. Guckelberger (1) hat aus einem durch Oxydation von Caseïn gewonnenen Butylaldehyd ähnliche Krystalle erhalten, die aber $5 H_2O$ enthielten und sich an trockener Luft unverändert hielten. Die aus dem Aldehydammoniak durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure dargestellte *Normalamidovaleriansäure*, $C_5H_{11}NO_2$, krystallisirt aus heifsem 92 procentigem Alkohol, in dem sie schwer löslich ist, in atlasglänzenden Blättchen von neutraler Reaction und süfsem Geschmack, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Sie sublimirt, langsam erhitzt, in weifsen Flocken, ohne vorher zu schmelzen; bei raschem Erhitzen zersetzt sie sich unter Bildung alkalischer, nach Häringslake riechender Dämpfe. Mit Säuren und Basen bildet sie Salze, die ersteren krystallisiren gut. Das *salzs. Salz* $C_5H_{11}NO_2 . HCl$, bildet durchsichtige, stark glänzende Büschel prismatischer Krystalle, die sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösen und nur an sehr feuchter Luft zerfliefsen. Das *Platindoppelsalz*, $(C_5H_{12}NO_2Cl)_2PtCl_4$, bildet gelbrothe prismatische Krystalle, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösen und an der Luft schnell zerfliefsen.

(1) Ann. Chem. Pharm. 64, 39.

Längere Zeit auf 100° erhitzt verlieren sie 2 Mol. Salzsäure und sind dann mifsfarbig, luftbeständig und in Wasser unlöslich geworden. Das *salpeters. Salz*, $C_5H_{11}NO_2 . HNO_3$, bildet flache prismatische bis tafelförmige Krystalle, die sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, nicht in Aether lösen und nur an sehr feuchter Luft zerfliefsen. Das *schwefels. Salz* wurde bisher nur als ein in Wasser und Alkohol leicht löslicher Syrup erhalten. Kupferhydroxyd löst sich in der kochenden wässerigen Lösung der Amidosäure zur tiefblauen Flüssigkeit, welche beim Verdunsten das *Kupfersalz*, $(C_5H_{10}NO_2)_2Cu$, in blauen mikroskopischen Blättchen hinterläfst, die sich nunmehr selbst in heifsem Wasser schwer, in Alkohol nicht lösen. Das *Silbersalz*, $C_5H_{10}NO_2Ag$, kann nur durch Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure erhalten werden. Es bildet eine krystallinische, aus mikroskopischen Prismen bestehende Masse, die sich, einmal ausgeschieden, schwer in Wasser löst. — Aus einer angefügten Tabelle ergiebt sich die Verschiedenheit der beschriebenen Säure von der Isoamidovaleriansäure und der von Gorup-Besanez im Ochsenpankreas aufgefundenen Säure.

O. Lüdecke (1) hat die Krystallform des *amidodimethylpropions. Kupfers* und des *salzs. Amidodimethylpropionsäure-Platinchlorids* nochmals (2) genauer und mit einigen Abänderungen beschrieben.

M. Ceresole (3) hat nach der für die Isolirung der freien *Acetessigsäure* (4) angegebenen Methode noch mehrere homologe Säuren dargestellt. Von der Acetessigsäure selbst wurde noch constatirt, dafs deren *Baryumsalz* beim Kochen mit Wasser gleiche Moleküle Baryumcarbonat und Kohlensäure liefert und dafs das Kupfer- und Silbersalz noch unbeständiger als das Baryumsalz ist. *Methylacetessigsäure* ist eine dicke, stark saure, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit, die beim Erwärmen in Kohlensäure und Aethylmethylketon zerfällt. Das *Baryumsalz* ist in Wasser leicht löslich, giebt mit Silber-

(1) Zeitschr. Kryst. **6**, 623, 625. — (2) JB. f. 1879, 618, 619. — (3) Ber. 1882, 1871. — (4) Diesen JB. S. 759.

nitrat keine Fällung, mit Eisenchlorid eine schmutzig-violette Färbung, mit salpetriger Säure reines, bei 74° schmelzendes *Nitrosomethylaceton* : CH_3-CO-CH(CH_3)COOH + NO-OH = CH_3-CO-CH(CH_3)NO + CO_2 + H_2O. *Dimethylacetessigsäure* ist krystallisirbar und bildet, über Schwefelsäure getrocknet, farblose wohlausgebildete Krystalle von erfrischendem saurem Geschmack, die äufserst hygroskopisch und in fortwährender Zersetzung in Kohlensäure und Isopropylmethylketon begriffen sind. Das *Baryumsalz* ist ebenfalls krystallisirbar und etwas beständiger als das der vorhergehenden Säuren. Es ist in Wasser leicht löslich; die concentrirte Lösung giebt mit Eisenchlorid einen braunen Niederschlag, die verdünnte eine braune, bei gröfserem Zusatz schmutzig-violette Färbung. Salpetrigsäure erzeugt keine Nitrosoverbindung, sondern Dimethylacetessigsäure und eine andere stickstofffreie Säure. Trocken destillirt liefert das Baryumsalz *Methylisopropylketon* vom Siedepunkt 92°. *Benzylacetessigsäure* bildet ein stark saures, aromatisch riechendes Oel, schwer löslich in Wasser, beim Erwärmen in Kohlensäure und Benzylaceton zerfallend. Das *Baryumsalz* ist in Wasser löslich, nicht hygroskopisch und zersetzt sich beim Verdunsten seiner Lösung partiell. Mit Eisenchlorid giebt es einen braunen, mit Silbernitrat einen weifsen, beim Auswaschen sich lösenden Niederschlag, mit salpetriger Säure das bisher unbekannte *Nitrosobenzylaceton*, das in weifsen, bei 80 bis 81° schmelzenden, zum Theil unzersetzt sublimirbaren Nadeln krystallisirt. Trocken destillirt liefert das Baryumsalz *Benzylaceton*. Ceresole zieht aus einem Vergleich des Verhaltens der *Ketonsäuren* den Schlufs, dafs diejenigen Ketonsäuren unbeständig sind, in denen Carbonyl und Carboxyl durch *ein* (eventuell alkylsubstituirtes) Methylen getrennt sind (Acetessigsäuren, Benzoylessigorthocarbonsäure (1)); diejenigen aber beständig, in denen Carbonyl und Carboxyl durch *mehrere* Methylengruppen (Lävulinsäure), oder einen aromatischen Rest

(1) Gabriel und Michael, JB. f. 1877, 660; vgl. auch Beilstein und Wiegand, dieser JB. S. 851.

(Benzoylbenzoësäuren), oder gar nicht (Brenztraubensäure, Benzoylameisensäure) getrennt sind.

Glutaminsäure, $C_5H_9NO_4$, zerfällt nach einer vorläufigen Mittheilung von L. Haitinger (1), einige Zeit auf 180 bis 190° erhitzt, in Wasser und *Pyroglutaminsäure*, $C_5H_7NO_3$, eine schwach gelbliche Masse, welche durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in grofsen, gut ausgebildeten Prismen erhalten werden kann. Bei stärkerem Erhitzen der Glutaminsäure oder ihrer Salze entsteht *Pyrrol* und durch trockene Destillation von pyroglutamins. Calcium wurde Pyrrol in genügender Menge erhalten, um es durch den Siedepunkt und andere Eigenschaften als solches zu charakteririren.

O. Bernheimer (2) versuchte, ohne Kenntnifs von den Untersuchungen von Bell und von Bernthsen (3) über das Verhalten des Succinimids gegen Zinkstaub zu haben, durch Reduction des *normalen Glutarimids* zum Piperidin zu gelangen. Das Imid wurde durch Erhitzen eines Gemisches von neutralem und saurem normalglutars. Ammoniak auf 175 bis 180° bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung und Ausziehen des Sublimates und Rückstandes mit kochendem Alkohol in feinen glänzenden Schüppchen erhalten, welche bei 151 bis 152° schmelzen und oberhalb dieser Temperatur sublimiren, löslich in Wasser und siedendem Benzol, fast unlöslich in Aether. Durch Destilliren desselben über Zinkstaub entstand ein Kohlenwasserstoff und kleine Mengen einer Base, welche nach der Behandlung mit Zinn und Salzsäure grofse Aehnlichkeit mit Piperidin besafs und ein zur Formel $C_5H_{11}N . HCl . AuCl_3$ stimmendes Goldsalz gab. Durch Erwärmen von Glutarimid und Phosphorpentachlorid wurden bei 60° schmelzende Nadeln $C_5H_6Cl_3N$ erhalten, welche beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 150° Monochlorpyridin (Siedepunkt 148 bis 150°) zu geben scheinen.

M. Conrad und M. Guthzeit (4) fanden, dafs *Chloro-*

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **85**, 558; Monatsh. f. Chem. **3**, 228. — (2) Gazz. chim. ital. **12**, 281. — (3) JB. f. 1880, 800. — (4) Ber. 1882, 2841.

form auf *Natriummalonsäureester* in analoger Weise einwirkt, wie auf Natriumacetessigester (1). Die Umsetzung tritt in der Kälte langsam, schnell in der Wärme ein. Es scheidet sich Kochsalz aus und die Flüssigkeit wird intensiv gelb. Nach Vollendung der Reaction durch Erhitzen krystallisirt aus der heifsen alkoholischen, vom Kochsalz abgegossenen Lösung das Natriumsalz der entstandenen Säure $C_{15}H_{21}O_8Na$ in hellgelben Prismen aus, die in kaltem Wasser und Alkohol wenig, in Aether nicht löslich sind. Die Bildung der als Aether einer *Dicarboxyglutaconsäure* zu betrachtenden Säure ergiebt sich aus der Gleichung $2\,CNa_2(CO_2C_2H_5)_2 + CHCl_3 = 3\,NaCl + CNa(CO_2C_2H_5)_2{-}CH{=}C(CO_2C_2H_5)_2$. Die Lösung des Natriumsalzes giebt meist hellgelbe krystallinische Niederschläge mit Chlorcalcium, Chlorbaryum, Kupfer-, Zink- und Bleiacetat. Das Calciumsalz entsprach der Formel $(C_{15}H_{21}O_8)_2Ca$. Silbernitrat erzeugt keine Fällung, wird aber beim Erhitzen reducirt. Eisenchlorid giebt ein schöne violette Färbung. Die freie Verbindung $C_{15}H_{22}O_8$ wird aus dem Natriumsalz durch Salzsäure als ein farbloses Oel vom spec. Gewicht 1,131 bei 15° gewonnen, welches bei 270 bis 280° unter partieller Zersetzung siedet und sich auch mit Eisenchlorid violett färbt. Durch Erhitzen desselben mit Salzsäure und Alkohol entsteht unter gleichzeitiger Verseifung und Kohlensäureabspaltung eine neue Säure, $C_5H_6O_4 = CH_2(CO_2H){-}CH{=}CH{-}COOH$, welche wegen ihrer Reducirbarkeit zu Glutarsäure (Schmelzpunkt 90°) *Glutaconsäure* genannt wird. Sie ist fest, krystallinisch, leicht in Wasser und Alkohol löslich und schmilzt bei 133°. Das *Silbersalz* entspricht der Formel $C_5H_4O_4Ag_2$. Ihre Bildung erfolgt gemäfs der Gleichung $CH(CO_2C_2H_5)_2{-}CH{=}C(CO_2C_2H_5)_2 + 4\,H_2O = CH_2(CO_2H){-}CH{=}CH{-}CO_2H + 2\,CO_2 + 4\,C_2H_5OH$.

O. Strecker (2) hat die *Amide* und *Anilide* der isomeren Pyrocitronensäuren untersucht. Sie bilden sich am leichtesten aus den Methyläthern, weniger leicht aus den Aethyläthern durch Behandlung mit wässerigem Ammoniak. *Itaconamid*, $C_5H_4O_2$

(1) JB. f. 1876, 604. — (2) Ber. 1882, 1639.

$(NH_2)_2$, krystallisirt aus Wasser in kleinen farblosen durchsichtigen Krystallen, welche bei 192° schmelzen und sich oberhalb 203° zu zersetzen beginnen. Es ist in heifsem Wasser sehr leicht, in kaltem weniger löslich, wenig in Alkohol, nicht in Aether. *Citraconamid* krystallisirt aus Wasser in schönen farblosen und durchsichtigen, glasglänzenden Tafeln, die bei längerem Liegen matt werden. Es bräunt und zersetzt sich oberhalb 184°, ohne vorher zu schmelzen. In heifsem Wasser ist es sehr leicht, in kaltem leicht löslich, in Alkohol nur wenig, in Aether unlöslich. *Mesaconamid* krystallisirt aus Wasser in durchsichtigen, nach langem Liegen trübe werdenden Krystallplatten vom Schmelzpunkt 176,5°. Alle drei Amide werden durch Kochen mit Wasser nur sehr langsam zersetzt. *Itaconanilid*, $C_5H_4O_2(NHC_6H_5)_2$, wurde schon von Gottlieb durch Erhitzen von Itaconsäure mit Anilin auf 180° erhalten. So dargestellt bildet es glänzende weifse Schüppchen vom Schmelzpunkt 185°, leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in kochendem Wasser. Vermittelst Itaconylchlorid konnte es nicht erhalten werden. *Citraconanilid* bildet sich quantitativ bei langsamem Vermischen ätherischer Lösungen von *Citraconylchlorid* (1) und Anilin neben salzs. Anilin, welches aus dem entstandenen Niederschlag durch Wasser entfernt wird. Es krystallisirt aus Alkohol in langen platten seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 175,5°, die sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in siedendem Wasser lösen. Durch Erhitzen von Citraconsäure mit Anilin auf 100° oder von Citraconanilid auf 180° entsteht *Citraconanil* (Schmelzpunkt 96°). *Mesaconanilid* wird aus Mesaconylchlorid und Anilin in ätherischer Lösung erhalten. Es bildet flache seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 185,7°. Löslichkeit wie die der Isomeren. Durch Erhitzen desselben auf 268° oder von mesacons.

(1) Dieses, von Petri (JB. f. 1881, 734) nur unsicher nachgewiesene Chlorid, wird durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Citraconsäure als eine farblose zu Thränen reizende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,408 bei 16,4° erhalten. Dieselbe siedete unter 17,5 mm Druck bei 95° und gab mit Barythydrat Citraconsäure.

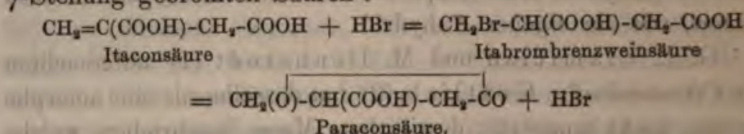
Anilin auf 240° wird *Citraconanil* erhalten, so dafs die Mesaconsäure ein eigenes Anil resp. Imid ebenso wenig zu besitzen scheint, wie ein eigenes Anhydrid.

G. L. Ciamician und M. Dennstedt (1) untersuchten das *Citraconimid*. Gottlieb (2) hat dasselbe als eine amorphe harzige, nicht unzersetzt destillirbare Masse beschrieben, welche durch Erhitzen eines Gemisches von neutralem und saurem citracons. Ammoniak auf 180° erhalten wird. Ciamician und Dennstedt bestätigten die Bildung dieses Harzes, fanden jedoch, dafs dasselbe bei weiterem Erhitzen unter neuer Ammoniakentwickelung ein krystallinisch erstarrendes Destillat liefert; dieses und nicht das Harz ist *Citraconsäureïmid*, $C_5H_5NO_2$. Dasselbe krystallisirt aus kochendem Wasser in schönen farblosen, zu einer Krystallmasse vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 109 bis 110°. Es ist flüchtig und sublimirbar, wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, reichlich in warmem, schwierig in Aether. Die Lösung reagirt neutral und giebt mit ammoniakalischer Silberlösung eine schwer lösliche Verbindung. Durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf 105 bis 110° entsteht ein braunes Oel, das sich theilweise in Wasser löst; Aether entzieht der Lösung eine chlorhaltige, bei 144 bis 145° schmelzende, in farblosen Blättchen sublimirende Substanz.

A. Beer (3) hat die *Itamalsäure*, *Paraconsäure* und *Aconsäure* untersucht. Im Gegensatz zu den Angaben von Swarts (4) findet Er, dafs die Itamalsäure überhaupt nicht im freien Zustande erhalten werden kann, sondern sogleich unter Wasserabspaltung in ihr Lacton, die *Paraconsäure* übergeht. Die von Swarts für Itamalsäure gehaltene Substanz ist Paraconsäure. Man erhält dieselbe aus der Itamonobrombrenzweinsäure durch mehrstündiges Kochen mit Wasser, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten des Auszugs über Schwefelsäure oder Kochen mit Wasser, Entfernung des Bromwasserstoffs durch Silberoxyd und Verdunsten im Vacuum. Die Zersetzung der Itabrom-

(1) Gazz. chim. ital. **12**, 500. — (2) JB. f. 1851, 395. — (3) Fittig, Ann. Chem. **216**, 77. — (4) JB. f. 1867, 470.

brenzweinsäure verläuft genau so wie die der übrigen, in der γ-Stellung gebromten Säuren :



Auch bei der Zersetzung der Itabrombrenzweinsäure mit verdünnter Sodalösung wird nur Paraconsäure erhalten. Sie bildet eine strahlig krystallinische, bei 57 bis 58° schmelzende, sehr zerfliefsliche Masse. Die Formeln der *Calcium-* und *Silbersalze* der Itamalsäure und Paraconsäure von Swarts fand Beer bestätigt. Das paracons. Calcium geht schon bei längerem Kochen seiner Lösung mit *kohlens.* Calcium in itamals. Salz über. *Aconsäure* stellte Beer durch zweistündiges Kochen von Itadibrombrenzweinsäure mit Wasser, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten desselben dar. Bei längerem Kochen vermehrt sich die Menge der öligen Mutterlaugen, aus denen keine Aconsäure mehr krystallisirt; ebenso entsteht durch längeres Kochen von Aconsäure mit Wasser ein unkrystallisirbarer Syrup. Das *acons. Natrium*, $C_5H_3O_4Na . 3 H_2O$, bildet bei freiwilligem Verdunsten grofse Krystalle, die nach Fock dem asymmetrischen System angehören. a : b : c = 0,5380 : 1 : 0,6985. α = 103°6′, β = 104°27′, γ = 84°49′; A = 102°13′, B = 103°40′, C = 87°57′. Formen $\infty\breve{P}\infty$ (010), $\infty\bar{P}\infty$ (100), 0 P (001), ∞P′(110), ∞′,P(1$\bar{1}$0), ′$\breve{P}$,∞(011), $^1/_2$ P,($\bar{1}\bar{1}$2). Winkel 110 : 010 = 92°3′, 100 : 001 = 76°20′, 010 : 001 = 77°47′, 010 : $\bar{1}$10 = 60°16′, 0$\bar{1}$0 : 0$\bar{1}$1 = 64°26′. Die einfachen Krystalle sind dicktafelförmig nach (010), meistens nach der Verticalaxe verlängerte Zwillinge. Zwillingsebene (010). Spaltbarkeit vollkommen nach (0$\bar{1}$1). Die optische Axenebene circa 7$^1/_2$° gegen die Verticalaxe im spitzen Winkel β geneigt. Das Natriumsalz wird durch anhaltendes Kochen seiner wässerigen Lösung ebenfalls zersetzt; beim Eindampfen hinterbleibt alsdann ein dickflüssiges Product. Ebenso wie in wässeriger Lösung (1) ver-

(1) Liebermann, Ann. Chem. Pharm. **171**, 182.

hält sich auch unter Schwefelkohlenstoff die Aconsäure indifferent gegen Brom. Ihre an Stelle der Meilly'schen (1) zu setzende Formel $CH(O)=C(COOH)-CH_2-CO$ oder $CH_2(O)-C(COOH)=CH-CO$ liefs das Gegentheil erwarten.

W. Kelbe und C. Warth (2) haben die *Capronsäure aus Harzöl* (3) näher untersucht. Zur Isolirung derselben aus dem Säuregemisch wurde das letztere ätherificirt und dann fractionirt; zur Darstellung der Capronsäure diente der bei 150 bis 155° siedende Theil. Die Säure, aus dem mehrfach umkrystallisirten Natriumsalz abgeschieden, siedet bei 193 bis 194°, der *Aethyläther* bei 153 bis 154°. Das *Calciumsalz* krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit $2^1/_2 H_2O$ in langen strahligen seideglänzenden Nadeln, einige Grade unter 50° mit $1 H_2O$ in kleinen, warzenförmig angeordneten Nadeln; über 50° erhitzt, scheidet die gesättigte Lösung eine zähe klebrige Haut ab und zum Sieden erhitzt einen dicken fadenziehenden Syrup, der beim Erkalten fest und allmählich krystallinisch wird. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 11,8102 Thle., bei 60° 7,5000, bei 100° 7,5642. In Alkohol löst es sich leicht und krystallisirt aus der syrupdicken Lösung in *wasserfreien* warzenförmigen Massen. Das *Kalium-* und *Natriumsalz* sind gummiartig; das *Silbersalz*, $C_6H_{11}O_2Ag$, ist ein voluminöser Niederschlag, der aus kochendem Wasser in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt. Das *Zinksalz*, $(C_6H_{11}O_2)_2Zn$, ist in Kälte löslicher als in der Wärme. Die Lösung giebt bei gewöhnlicher Temperatur keine Krystalle, beim Einkochen eine klebrige Haut, bei 30° dagegen zu Warzen vereinigte Nadeln, welche bei 72° schmelzen. Das *neutrale Kupfersalz*, $(C_6H_{11}O_2)_2Cu$, fällt aus der Lösung des Calciumsalzes durch Kupferchlorid bei gewöhnlicher Temperatur als dunkelgrüner, das *basische* Salz, $(C_6H_{11}O_2)_2Cu . 2 CuO$, in der Siedehitze als schön hellgrüner Niederschlag. Das *Cadmiumsalz*, $(C_6H_{11}O_2)_2Cd$, wurde als amorphe

(1) JB. f. 1874, 609. — (2) Ber. 1882, 308. — (3) JB. f. 1880, 446.

klebrige Masse erhalten, in der nach mehreren Wochen kleine, gut ausgebildete, stark glänzende Krystalle entstanden. Das *Capronsäureamid*, aus dem Aether dargestellt, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in sternförmig gruppirten, bei 95° schmelzenden Nadeln; dessen *Quecksilberverbindung*, durch Digeriren der wässerigen Lösung mit Quecksilberoxyd dargestellt, krystallisirt nicht gut in Form sternförmig vereinigter Nadeln, welche gegen 158° schmelzen. Nach diesen Eigenschaften ist die Capronsäure des Harzöls mit *Methylpropylessigsäure* (1) identisch.

E. Hjelt (2) fand, dafs die flüssige *Isodibromcapronsäure* (3) beim Kochen mit Wasser ein neutrales Oel liefert, welches ein Gemisch eines bromhaltigen und bromfreien Körpers darstellt. Der Bromgehalt nimmt bei anhaltendem Kochen ab, verschwindet aber erst bei Anwendung von etwas Natriumcarbonat. Das bromfreie Oel wiederum besteht, wie es scheint, aus einem Oxylacton und einem ungesättigten Lacton, welche jedoch nicht isolirt wurden. Neben den Lactonen bildet sich eine mit Wasserdampf flüchtige Säure $C_6H_8O_2$ (Sorbinsäure?) und zwei nicht flüchtige: die Oxyhydrosorbinsäure Engelhorn's (4) und wahrscheinlich Dioxycapronsäure. Auch die aus Sorbinsäure dargestellte feste Dibromcapronsäure (3) giebt mit Wasser ebenfalls ein Lacton oder Lactongemisch, das nicht identisch ist mit dem aus Isodibromcapronsäure erhaltenen. Engelhorn's „indifferentes bromhaltiges Oel" aus Tetrabromcapronsäure ist jedenfalls auch ein Lacton. Alle aus der Sorbinsäure und Hydrosorbinsäure dargestellten Bromcapronsäuren geben demnach beim Erhitzen in wässeriger oder alkalischer Lösung Lactone.

Derselbe (5) hat Seine (6) Untersuchung über das *normale Caprolacton* durch nachstehende Angaben ergänzt. Die Dampfdichte entspricht der Formel $C_6H_{10}O_2$. Die wässerige Lösung wird allmählich sauer und enthält nach 30 Tagen 1,95

(1) JB. f. 1878, 724. — (2) Ber. 1882, 619. — (3) JB. f. 1879, 659. — (4) Daselbst, 660. — (5) Ber. 1882, 617. — (6) JB. f. 1881, 739.

Proc. (vom Gewicht des Lactons) Oxysäure. Das normale Caprolacton nimmt wie das Isocaprolacton Natrium unter Wasserstoffentwickelung auf. Durch alkoholisches Ammoniak bei 150°, oder Jodwasserstoff und Phosphor bei 200° wird es nicht verändert. Hydrosorbinsäure erfährt durch Erhitzen und Destilliren keine Umwandlung in ein Lacton, verhält sich also anders als Brenzterebinsäure. Die Bildung einer mit der Hydrosorbinsäure isomeren Säure, *Isohydrosorbinsäure* $C_6H_{10}O_2$, beim Kochen von Bromcapronsäure aus Hydrosorbinsäure (1) wird bestätigt. Die Säure destillirt bei 208 bis 210° (Quecksilber ganz im Dampf) und erstarrt bei — 12° zu einer weifsen Krystallmasse, die bei — 10° wieder schmilzt (Hydrosorbinsäure erstarrt erst bei — 18°); das *Calciumsalz*, $(C_6H_9O_2)_2Ca . H_2O$, ist, im Gegensatz zu dem der Hydrosorbinsäure, in warmem Wasser leichter löslich als in kaltem. Mit Bromwasserstoff giebt die Säure die gleiche Bromcapronsäure wie Hydrosorbinsäure. Die Bildung der Isohydrosorbinsäure ist wahrscheinlich dadurch bedingt, dafs Bromwasserstoff in anderer Weise abgespalten wird, als er sich (an die Hydrosorbinsäure) angelagert hat.

L. Gottstein (2) stellte zwei neue *Caprolactone* dar, indem Er analog der Bildung von Valerolacton aus β-Acetopropionsäure (Lävulinsäure) (3) Homologe der letzteren der Reduction unterwarf. *α-Methylvalerolacton (symmetrisches Caprolacton)*, $C_6H_{10}O_2 = CH_3\text{-}CH(O)\text{-}CH_2\text{-}CH(CO)\text{-}CH_3$, wurde durch Behandlung von *β-Acetoïsobuttersäure* (über deren Darstellung genauere Angaben gemacht werden) mit Natriumamalgam gewonnen und nach dem bei der Abscheidung des Terelactons (4) befolgten Princip isolirt. Es siedet bei 206° und und bleibt noch bei — 17° flüssig; es löst sich in 20 bis 25 Vol. Wasser und scheidet sich beim Erwärmen der Lösung zum Theil wieder aus, um sich gegen 80° wieder klar zu lösen. Durch Kochen mit Barytwasser geht es in das *Baryumsalz* der

(1) JB. f. 1881, 739. — (2) Fittig, Ann. Chem. **216**, 29. — (3) JB. f. 1881, 742. — (4) Daselbst, 737.

α-Methyl-γ-Oxyvaleriansäure über. Dasselbe ist amorph, seine concentrirte Lösung giebt mit Silbernitrat (1 : 3) einen weifsen, sich leicht lösenden und leicht schwärzenden Niederschlag des *Silbersalzes*. *β-Methylvalerolacton*, $C_6H_{10}O_2$ = CH_3-CH(O)-CH(CH_3)-CH_2-CO, wurde in derselben Weise aus *β-Acetobuttersäure* dargestellt, jedoch mit Valerolacton vermischt erhalten, da es nicht gelang, den Acetsuccinsäureäther vollständig zu methyliren. Es scheint bei 209 bis 211° zu sieden.

Als *Deltalacton* oder *δ-Lacton* der normalen Capronsäure beschreibt L. Wolff (1) die Verbindung CH_3-CH(O)-CH_2-CH_2-CH_2-CO, durch deren Existenz erwiesen wird, dafs auch die in δ-Stellung zum Carboxyl befindliche Hydroxylgruppe der Lactonbildung fähig ist. Man erhält dasselbe durch Reduction der γ-Acetobuttersäure, diese selbst durch Kochen von *Acetglutarsäureester* (2) mit 2 Vol. verdünnter Salzsäure (1 conc. Säure : 2 Wasser) bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung (8 bis 10 Stunden) und darauf folgende Destillation. Ueber die Darstellung des Acetglutarsäureesters (aus Natriumacetessigäther und β-Jodpropionsäureäther) werden genauere Angaben gemacht und hierbei der Siedepunkt des β-Jodpropionsäureäthers zu 202° angegeben. Die *γ-Acetobuttersäure*, $C_6H_{10}O_3$ = CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_2-COOH, siedet bei 274 bis 275° und bildet eine dicke Flüssigkeit, die in einer Kältemischung zu weifsen Krystallen erstarrt. Dieselben schmelzen bei 13°. Die Säure ist sehr hygroskopisch und verwandelt sich an der Luft in eine feste Masse, $C_6H_{12}O_4$ = $C_6H_{10}O_3 . H_2O$, die bei 35 bis 36° schmilzt und über Schwefelsäure unter Wasserverlust wieder flüssig wird. Die wasserhaltige Säure wird auch beim Umkrystallisiren aus Wasser in Prismen erhalten, die nach Fock monosymmetrisch sind. a : b : c = 0,7691 : 1 : 0,8845; β = 75°20′. Formen : ∞P(110), 0P(001), ∞P∞(100), einmal + P$^3/_2$($\bar{3}$23). Winkel 110 : 110 = 73°18′, 100 : 001 =

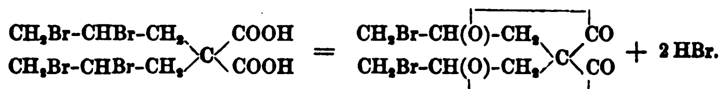
(1) Fittig, Ann. Chem. **216**, 127. — (2) Wislicenus und Limpach, JB. f. 1878, 720.

75°20′, 100 : 323 = 60°27′. Die γ-Acetobuttersäure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Das *Kaliumsalz* scheidet sich beim Sättigen seiner wässerigen Lösung mit Kaliumcarbonat als obere Oelschicht ab, die alsbald zu Blättchen erstarrt. Das *Calciumsalz,* $(C_9H_9O_3)_2Ca . H_2O$, bildet leicht lösliche, faserige Krystalle (bei 130° wasserfrei), das *Zinksalz,* $(C_6H_9O_3)_2Zn$, leicht lösliche, fettig anzufühlende Blättchen, das *Silbersalz,* $C_6H_9O_3Ag$, einen weifsen schwer löslichen Niederschlag, oder aus heifsem Wasser krystallisirt Büschel kleiner spitzer Nadeln. Zur Darstellung des *δ-Lactons* wird die γ-Acetobuttersäure bei 30 bis 35° mit Natriumamalgam behandelt, zeitweise etwas Schwefelsäure zugefügt, zuletzt angesäuert, einige Minuten am Kühler gekocht, abgekühlt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterläfst ein flüssiges Gemisch von Lacton und Oxysäure (s. unten), welches in 2 Vol. Aether gelöst, mit einer starken Lösung von kohlens. Kali geschüttelt wird; die ätherische, durch Chlorcalcium getrocknete Lösung hinterläfst beim Abdestilliren das Lacton als ein bei 230 bis 231° siedendes Oel, das unter 0° zu langen dünnen, bei 17 bis 19° schmelzenden Nadeln erstarrt. Es riecht schwach aromatisch und ist schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung (aus der es durch kohlens. Kali ausgeschieden wird) reagirt anfangs neutral, aber bald sauer; beim Kochen tritt die saure Reaction scheller ein, ohne dafs es jedoch hierdurch gelingt, das Lacton vollständig in Oxysäure überzuführen. Eine solche Lösung sowohl als eine frische Lösung der Oxysäure hinterläfst beim Stehen im Exsiccator ein Gemisch von etwa 65 Proc. Lacton und 35 Proc. Oxysäure. Beim Kochen mit kohlens. Kali oder Barythydrat entstehen die Salze der *δ-Oxycapronsäure.* Dessen *Baryumsalz,* $(C_6H_{11}O_3)_2Ba$, ist amorph, in Alkohol löslich; das *Silbersalz,* $C_6H_{11}O_3Ag$, ist dadurch sehr charakteristisch, dafs seine Lösung in heifsem Wasser beim Erkalten zu einer Gallerte erstarrt, die jedoch auf dem Filter in ein Aggregat büschelförmiger Krystalle übergeht.

E. Hjelt (1) untersuchte *Lactone* aus *Allylmalonsäure*, *Diallylmalonsäure* und *Diallylessigsäure*. Allylmalonsäure löst sich ziemlich leicht in rauchender Bromwasserstoffsäure. Die Lösung, welche bei starker Abkühlung oder Verdünnung mit Wasser nichts ausscheidet, hinterläfst, über Natronhydrat verdunstet, einen bromarmen Rückstand, der nach kurzem Kochen mit Wasser an viel Aether die mit der Allylmalonsäure isomere *Carbovalerolactonsäure*, $C_6H_8O_4$ = CH_3-CH(O)-CH_2-CH(CO)-CO_2H abgiebt. Sie bildet eine dicke, farblose, in Wasser leicht, in Aether schwer lösliche Flüssigkeit, die sich schon bei 100 bis 110° etwas verflüchtigt. Sie ist einbasisch. Das mittelst Baryumcarbonat dargestellte *Baryumsalz*, $(C_6H_7O_4)_2Ba$, bildet blätterige, in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle. Die freie Säure zerfällt beim Destilliren (zwischen 200 und 210°) in Kohlensäure und Valerolacton, woraus sich ihre Constitutionsformel ergiebt. Beim Erwärmen mit Basen liefert sie Salze der zweibasischen *Oxypropylmalonsäure*, $C_6H_{10}O_5$. Das *Baryumsalz* derselben $C_6H_8O_5Ba$, scheidet sich beim Erwärmen seiner Lösung in feinen verfilzten Nadeln aus, die, einmal ausgeschieden, in Wasser sehr schwer, in Alkohol nicht löslich sind; dagegen bei freiwilligem Verdunsten in amorphem Zustande. Das *Silbersalz*, $C_6H_8O_5Ag_2$, ist ein feinflockiger Niederschlag, das *Calciumsalz*, $C_6H_8O_5Ca$, scheidet sich beim Abdampfen der Lösung in feinen Blättchen ab, die sich beim Erkalten wieder lösen. Die freie Oxypropylmalonsäure zerfällt zum kleinen Theil schon in der Kälte, vollständig erst bei längerem Kochen in Carbovalerolactonsäure und Wasser. Die beiden Säuren sind die nächst niederen Homologen der Diaterebinsäure resp. Terebinsäure. Aus den Homologen der Allylmalonsäure, z. B. Methylallylmalonsäure, können nach derselben Methode homologe Lactonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$ gewonnen werden. — Mit Brom verbindet sich Allylmalonsäure in Schwefelkohlenstoff zu der in letzterem schwer löslichen *Dibrompropylmalonsäure*, $C_6H_8Br_2O_4$, welche in

(1) Fittig, Ann. Chem. **216**, 52; Ber. 1882, 621, 624, 625, 627.

Aether sehr leicht, in Wasser ziemlich löslich ist und bei 119 bis 121° schmelzende Krystallnadeln bildet. Gleichzeitig entsteht unter Bromwasserstoffentwicklung ein bromärmeres Oel, wahrscheinlich Bromcarbovalerolactonsäure, $C_6H_7BrO_4$. *Dioxypropylmalonsäure*, $C_6H_{10}O_6$, entsteht aus Dibrompropylmalonsäure beim Kochen mit Barytwasser oder Behandeln mit Silberoxyd. Das *Baryumsalz*, $C_6H_8O_6Ba$, und *Silbersalz*, $C_6H_8O_6Ag_2$, sind amorph. Sie ist in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur beständig, zerfällt aber beim Erhitzen in Wasser und eine einbasische Lactonsäure, deren amorphes Baryumsalz, $(C_6H_7O_5)_2Ba$, durch Kochen mit Barytwasser wieder das Salz der zweibasischen Säure liefert. — Durch Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. *Diallylmalonsäure* (1) in essigs. oder wässeriger Lösung oder von Brom auf Diallylmalonsäureäther in ätherischer Lösung wird, wahrscheinlich unter intermediärer Bildung eines Tetrabromids (Tetrabromdipropylmalonsäure), Bromwasserstoff und *Dibromnonodilacton*, $C_9H_{10}Br_2O_4$, erhalten. Es scheidet sich aus der eisessigs. Lösung alsbald in kleinen Krystallen aus und stellt, aus Alkohol umkrystallisirt, kleine seideglänzende Blättchen dar vom Schmelzpunkt 130° und vollkommen neutraler Reaction. Die Bildung dieses ersten Doppellactons oder Dilactons wird durch die Gleichung erklärt :



Beim Erwärmen mit Natrium- oder Baryumhydroxyd verbraucht es, seiner Formel entsprechend, 4 resp. 2 Mol. zur Neutralisation. Das Baryumsalz der hierbei entsprechenden Tetraoxysäure $C_9H_{16}O_8$ ist jedoch nicht rein zu erhalten, da es sich beim Kochen mit Wasser nach der Gleichung $C_9H_{14}O_8Ba = BaCO_3 + C_8H_{14}O_5$ spaltet. Die letztere Verbindung, ein dickflüssiges neutrales Oel, kann als ein *Trioxylacton* $CH_2(OH)$–$CH(OH)$–CH_2–$CH(CO)$–CH_2–$CH(O)$–CH_2OH aufgefaſst werden.

(1) JB. f. 1881, 745.

Eine Lösung von Diallylmalonsäure oder deren Aether in bei 0^0 gesättigter Bromwasserstoffsäure scheidet auf Wasserzusatz *Nonodilacton*, $C_9H_{12}O_4 = CH_3-CH(O)-CH_2-(CO)C-(CO)-CH_2-CH(O)-CH_3$, als krystallinisches Pulver ab. Seine Bildung aus einer vorübergehend entstehenden nicht isolirbaren Dibromdipropylmalonsäure erklärt sich analog der des Dibromnonodilactons. Das Nonodilacton bildet, aus Alkohol oder Benzol krystallisirt, Blättchen, die bei 105 bis 106^0 schmelzen. Es ist in kaltem Wasser kaum, in kochendem leicht löslich, schwer in Aether und kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Alle Lösungen reagiren neutral. Kalte Natronlauge ist ohne Einwirkung, warme löst die Verbindung und scheidet sie erst nach Zusatz von Säure wieder ab. Sie destillirt oberhalb 360^0 fast unzersetzt. Die aus der Bromwasserstofflösung erhaltenen Krystalle gehören nach Wick dem rhombischen System an. a : b : c = 0,61 : 1 : 0,94. Sie zeigen die Flächen P, $P\bar{2}$, 0P und $2P\bar{\infty}$. Winkel P : P = 115°30′, P : 0P = 128°. Nonodilacton löst sich in warmem Barytwasser, das hierbei entstehende Salz der entsprechenden Dioxysäure spaltet sich aber bei weiterem Erwärmen nach der Gleichung $C_9H_{14}O_6Ba = CO_3Ba + C_8H_{14}O_3$ in Baryumcarbonat und ein *Oxylacton*, welches dann durch das Baryumcarbonat partiell in das Salz der entsprechenden Oxysäure $(C_8H_{15}O_4)_2Ba$ übergeführt wird. Das Oxylacton bildet eine dicke Flüssigkeit, welche bei -13^0 nicht erstarrt, sich sehr leicht in Wasser, schwer in Aether löst. — Aus einer Lösung von *Diallylessigsäure* in rauchender Bromwasserstoffsäure scheidet Wasser ein *gebromtes Lacton*, $C_8H_{13}BrO_2$ als dickflüssiges Oel ab, welches nach dem Waschen seiner ätherischen Lösung mit etwas Sodalösung neutral reagirt, bei -13^0 nicht erstarrt, sich wenig in warmem Wasser, nicht in kaltem löst. Sein spec. Gewicht bei 15^0 ist 1,394. Es bildet sich auch durch Einwirkung von trockenem Bromwasserstoff auf Diallylessigsäure. Die intermediäre Dibromdipropylessigsäure konnte nicht mit Sicherheit isolirt werden. Durch anhaltendes Kochen des gebromten Lactons mit Sodalösung wird

ein bromfreies Lacton erhalten, das von obigem Oxylacton verschieden ist und die Formel $C_8H_{12}O_2$ zu besitzen scheint, da das Baryumsalz der entsprechenden Oxysäure die Zusammensetzung $(C_8H_{13}O_3)_2Ba$ zeigte. Dieses Lacton ist dickflüssiger, in Wasser schwerer löslich und bei 235 bis 240° destillirbar. Durch Einwirkung von 2 Mol. Brom auf Diallylessigsäure in Chloroformlösung wird wiederum kein Tetrabromid, sondern neben Bromwasserstoff ein *Tribromoctolacton*, $C_8H_{11}Br_3O_2$, erhalten als sehr dickflüssiges, bei — 13° nicht erstarrendes, in Wasser nicht, in Aether leicht lösliches Oel. Mit $Ba(OH)_2$ behandelt, liefert es das amorphe Salz $(C_8H_{15}O_6)_2Ba$, dieses mit Schwefelsäure das obige Trioxylacton $C_8H_{14}O_5$.

Derselbe (1) veröffentlichte einige Daten über *Isobutylmalonsäure* (2). Nach Wiik soll sie monoklin oder triklin krystallisiren. Das *Calciumsalz* und *Silbersalz* sind wasserfrei und fallen als Niederschläge aus. Versuche, durch Oxydation mit Permanganat aus der Isobutylmalonsäure Terebinsäure zu bilden, führten zu keinem Resultat; von der letzteren bildete sich nicht die Spur und entstand dabei neben Kohlensäure hauptsächlich Oxalsäure. Hiernach glaubt Hjelt, daſs die *Terebinsäure* nicht die von Erlenmeyer (3) aufgestellte Formel besitze, da das Lacton derselben (wahrscheinlich) nach Bredt (4) aus Isocapronsäure entsteht und die der letzteren analog zusammengesetzte Isobutylmalonsäure in der gleichen Weise einen mit Terebinsäure identischen, lactonartigen Körper hätte bilden müssen.

W. Roser (5) fand in den Mutterlaugen von der Darstellung der Terebinsäure zwei neue Säuren von der Formel $(C_3H_4O_2)_n$ und $(C_5H_6O_2)_n$ auf. Die nähere Untersuchung und Dampfdichtebestimmung ergab für erstere die Formel $C_6H_8O_3$. Sie wird gewonnen durch Destillation der genannten Mutterlaugen, Ausziehen des Destillates mit Aether, Schütteln desselben mit

(1) Finska Vet.-Soc. Förhandl. 24 (1882). — (2) JB. f. 1881, 703. — (3) JB. f. 1880, 370 f. — (4) Daselbst, 718. — (5) Ber. 1882, 1316; Dissertation, Marburg 1882.

Natronlauge, Wiederabscheiden durch Salzsäure und Destillation mit Wasserdampf. Sie bildet grofse, farblose, weiche, perlmutterglänzende Blätter, sublimirt sehr leicht (schon bei Lufttemperatur), ist wenig löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die Säure schmilzt bei 96^0 und destillirt unzersetzt bei 223^0. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer und zersetzt Carbonate. Die Salze entsprechen der Formel $C_6H_6\overset{I}{M}_2O_4$. Roser betrachtet die Verbindung daher als Anhydrid der zweibasischen Säure $C_6H_8O_4$ und nennt sie, die Er für identisch mit Weidel's (1) Pyrocinchonsäure hält, *Pyrocinchonsäureanhydrid*, den Namen *Pyrocinchonsäure* für die eigentliche Säure $C_6H_8O_4$ reservirend (2). Die *Alkalisalze* sind leicht löslich. Das *Calciumsalz* scheidet sich beim Erwärmen seiner kalten wässerigen Lösung in Nadeln ab, ebenso das *Baryumsalz*. Das *Silbersalz* ist ein voluminöser, lichtbeständiger, sehr schwer löslicher Niederschlag, welcher beim Erhitzen das Anhydrid liefert ($C_6H_6O_4Ag_2 = C_6H_6O_3 + Ag_2 + O$). Der *Aethyläther* siedet bei 235 bis 240^0, der *Methyläther* ist flüssig. Phosphorchlorid sowie kochende Salpetersäure ist ohne Einwirkung auf Pyrocinchonsäureanhydrid, chroms. Kali und Schwefelsäure oxydiren es zu Essigsäure und Kohlensäure ($C_6H_6O_3 + 4\,O + H_2O = 2\,C_2H_4O_2 + 2\,CO_2$). Die hiernach aufgestellte Formel $CH_3-C(CO)=C(CO)-CH_3$ (die beiden CO durch —O— verbunden) für das Anhydrid und $CH_3-C(COOH)=C(COOH)-CH_3$ *(Dimethylfumarsäure)* für die Pyrocinchonsäure wird gestützt durch die aus der Krystallform (3) der ersteren erschlossene Identität mit dem von Beckurts und Otto (4) aus α-Dichlorpropionsäure erhaltenen *Hydromuconsäureanhydrid*, sowie durch das Verhalten der Säure gegen Jodwasserstoffsäure, durch welche sie

(1) JB. f. 1879, 803. — (2) Nach Roser's Meinung ist auch die *Cinchonsäure* $C_7H_6O_5$ ein Anhydrid; Weidel's Analysen des Silber-, Kupfer- und Calciumsalzes (Ann. Chem. **173**, 106) stimmten auf die Formeln $C_7H_6O_5 . \overset{I}{M}_2O$ (aber schlechter als auf Weidel's Formeln. *S.*). — (3) Ber. 1882, 2347; Brezina, Monatsh. Chem. **3**, 608. — (4) Fock, dieser JB. S. 879.

bei 180° in $C_8H_{10}O_4$ (Dimethylbernsteinsäure?) übergeführt wird (1). Auch die *Metacamphresinsäure* von Schwanert (2) ist vermuthlich Pyrocinchonsäureanhydrid. In dieselbe Reihe gehört auch die im freien Zustande nur als Anhydrid bestehende *Xeronsäure* (3), $C_8H_{12}O_4$, welche als *Diäthylfumarsäure*, CH_3-CH_2-C(COOH)=C(COOH)-CH_2-CH_3, aufgefaſst werden kann; sie liefert, dieser Auffassung conform, bei der Oxydation *Propionsäure* (1).

A. Klinkhardt (4) theilte eine Untersuchung über *Dehydroschleimsäure* mit. Kleine Mengen derselben werden durch vorsichtige Destillation von Schleimsäure im Metallbade bei ungefähr 280° erhalten, jedoch ist die Methode zur Darstellung nicht verwerthbar. Das beste Verfahren hierzu wurde in einer Combination der Methoden von Heinzelmann (5) und Seelig (6) gefunden: gleiche Thle. Schleimsäure (nach Liebig's Verfahren aus Milchzucker bereitet), concentrirte Salzsäure und rauchende Bromwasserstoffsäure werden 8 Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhitzt, das entstandene feste Product mit groſsen Mengen Wasser gekocht (die Wasserdämpfe werden zur Gewinnung eines flüchtigen Körpers (7) condensirt), die saure Lösung mit Ammoniak neutralisirt, filtrirt und durch Salzsäure gefällt. Die so erhaltene Säure wird durch Darstellung des Barytsalzes und Zersetzung desselben mit Salzsäure gereinigt (Ausbeute bis 20 Proc. der Schleimsäure). Eine wässerige Lösung von Dehydroschleimsäure giebt mit Eisenchlorid nach kurzer Zeit, schneller beim Erwärmen, eine durchsichtige Gallerte. Die Gegenwart von Mineralsäuren, sowie von Schleimsäure, Weinsäure, Essigsäure verhindert die Reaction. Dehydroschleimsäure zerlegt sich beim Erhitzen glatt in *Pyroschleimsäure* und Kohlensäure nach der Gleichung $C_4H_2O(CO_2H)_2$

(1) Ber. 1882, 2012. — (2) JB. f. 1863, 399. — (3) JB. f. 1877, 727. — (4) J. pr. Chem. [2] 25, 41. — (5) JB. f. 1876, 560. — (6) JB. f. 1879, 662. — (7) Dieser, von Seelig beobachtete Körper erwies sich als *Diphenylenoxyd*; denselben Körper erhielt wohl auch Heinzelmann durch Erhitzen von Schleimsäure mit Jodwasserstoff und Phosphor.

$= C_4H_3O(COOH) + CO_2$, dennoch ist (nach Klinkhardt) Pyroschleimsäure schwer in gröfserer Menge darzustellen (1). *Dehydroschleimsäurechlorid*, $C_4H_2O(COCl)_2$, wird durch vorsichtige Destillation von Dehydroschleimsäure mit 2 Mol. Phosphorchlorid erhalten, wobei es gegen 245° als dicke, bald krystallisirende Flüssigkeit übergeht. Durch zu rasches Erhitzen wird es leicht in einen amorphen Körper verwandelt. Durch mehrmals wiederholte Destillation gereinigt schmilzt es bei 80° und sublimirt gegen 100° in farblosen breiten Nadeln; es besitzt einen dem des Phosphorchlorids sehr ähnlichen Geruch und löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Beim Kochen mit Wasser wird Dehydroschleimsäure regenerirt. Das Chlorid entsteht auch neben Essigsäure durch Erhitzen von Dehydroschleimsäure mit Acetylchlorid. *Dehydroschleimsäureamid*, $C_4H_2O(CONH_2)_2$, wird erhalten durch Einleiten von Ammoniak in eine kalt gehaltene ätherische Lösung des Chlorids, Verdunsten des Aethers und Lösen in heifsem Wasser; beim Erkalten scheidet es sich in zarten weifsen Nadeln aus, die sich leicht in heifsem, fast gar nicht in kaltem Wasser, Alkohol und Aether lösen und bei 240° noch nicht schmelzen. Durch Einwirkung von *alkoholischem* Ammoniak auf Dehydroschleimsäurechlorid wird neben dem Amid Dehydroschleimsäureäther gebildet und letzterer entsteht ausschliefslich beim Erhitzen der Mischung in zugeschmolzenen Röhren. Die Darstellung von Dehydroschleimsäureanhydrid gelang nicht. *Brom* zersetzt eine heifse wässerige Lösung von Dehydroschleimsäure in Kohlensäure und *Fumarsäure* : $C_4H_2O(CO_2H)_2 + 6Br + 3H_2O = C_2H_2(CO_2H)_2 + 6HBr + 2CO_2$. Fumaraldehyd, wie aus der Pyroschleimsäure durch Brom, entsteht hierbei nicht. Auf reine Dehydroschleimsäure wirkt Brom selbst beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren nicht ein; Dehydroschleimsäureäther giebt mit Brom eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche an der Luft wieder alles Brom ver-

(1) Reine *Pyroschleimsäure* giebt mit Eisenchlorid nicht, wie sich bisweilen angegeben findet, eine grüne Färbung (welche vielmehr der Isopyroschleimsäure zukommt), sondern einen rothbraunen Niederschlag.

liert und den unveränderten Aether zurückläfst. — *Nitropyroschleimsäure*, $C_4H_2(NO_2)O(COOH)$, wird nicht durch Behandlung von Pyroschleimsäure gewonnen, aber durch gelindes Erwärmen von Dehydroschleimsäure (1 Thl.) mit Salpetersäurehydrat (10 Thln.) und concentrirter Schwefelsäure (1 Thl.). Sie krystallisirt aus Wasser in hellgelben rechtwinkeligen Tafeln vom Schmelzpunkt 183°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser. Die Nitropyroschleimsäure ist einbasisch. Das *Silbersalz* ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Salpetersäure und Ammoniak; es wird durch Wasser theilweise zersetzt unter Abscheidung von Silber. Das *Baryumsalz*, $(C_5H_2NO_5)_2Ba . x H_2O$, bildet hellgelbe, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Blättchen. Das *Calciumsalz* ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in Nadelbüscheln. Das *Bleisalz* fällt aus der schwach ammoniakalischen Lösung der Säure durch Bleiacetat als amorpher, in Essigsäure löslicher Niederschlag. Alkalien und Ammoniak geben mit Nitropyroschleimsäure beim Erwärmen eine tiefbraune Färbung. Der *Aethyläther*, $C_5H_2NO_5C_2H_5$, wird in gewohnter Weise als seideglänzende rhombische, bei 101° schmelzende Blättchen erhalten; er wird schon durch heifses Wasser verseift. Durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure wird die Nitropyroschleimsäure in wässeriger wie in alkoholischer Lösung in *Bernsteinsäure*, Kohlensäure und Ammoniak zersetzt. Klinkhardt leitet aus Seinen Versuchen für die *Dehydropyroschleimsäure* und *Pyroschleimsäure* die Formeln $C_2H_2(CO_2H)_2O$ resp. $C_2H_2(CH)(COOH)O$ ab.

A. Fock (1) beschrieb die Krystallform des *Hydromuconsäureanhydrids*, $C_6H_6O_3$ (2). System rhombisch. a : b : c = 0,2057 : 1 : 0,3317. Flächen b = $\infty\breve{P}\infty(010)$, a = $\infty\bar{P}\infty(100)$, r = $\bar{P}\infty(101)$, q = $\breve{P}(011)$. Farblose Krystalle, meist tafelförmig nach b. Winkel r : r = 116°24′, q : q = 36°42′. Vollkommen spaltbar nach b. Optische Axenebene für rothes und

(1) Zeitschr. Kryst. 7, 48. — (2) Otto, Ber. 1877, 1508; JB. f. 1877, 698; vgl. Roser, diesen JB. S. 876.

gelbes Licht b (010), für grünes und stärker brechbares (001). Erste Mittellinie für alle Farben Axe a. $2E = 36^{0}45'$ Li, $20^{0}58'$ Na, $20^{0}57'$ Tl.

A. Herzfeld (1) theilte eine Untersuchung über die *isomeren Gluconsäuren* mit, deren Resultate Er, wie folgt, zusammenfafst: 1. Die *Maltose,* eine dem Milchzucker ähnliche Zuckerart, ist als ein Condensationsproduct aufzufassen, welchem die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ zu Grunde liegt. Sie geht keine Doppelsalze ein, bildet mit den Metallen der alkalischen Erden einbasische Salze, mit Natrium ein Salz $C_{12}H_{21}O_{11}Na$ und eine Octacetylverbindung. Eine mit Fehling'scher Lösung behandelte Maltoselösung erlangt durch Behandlung mit Mineralsäuren ungefähr $^1/_3$ ihres Reductionsvermögens wieder. 2. Maltose giebt bei der Oxydation mit Brom und Zersetzung des Productes mit Metalloxyden *Gluconsäure,* nicht Lactonsäure. Geht die Einwirkung des Broms weiter, so bildet sich zunächst Zuckersäure. 3. *Dextronsäure, Maltonsäure* und *Gluconsäure* sind identisch. 4. Es ist gleichgültig, ob man zur Darstellung der Gluconsäure Brom oder Chlor anwendet und ob man sich zur Zersetzung der Halogenverbindung des Silberoxyds oder eines anderen Metalloxyds oder kohlens. Salze bedient; stets erhält man dieselbe Gluconsäure. 5. Neben Gluconsäure tritt bei der Oxydation mit Brom stets Zuckersäure auf, welche man in gröfserer Menge erhält, wenn man das Grieshammer'sche Darstellungsverfahren (Zersetzung durch kohlens. Zink) anwendet. 6. Die Gluconsäure reducirt Fehling'sche Lösung nicht, ist einbasisch und wahrscheinlich nach der Formel CH_2OH–CHOH–CHOH–CHOH–CHOH–COOH zusammengesetzt.

E. Landrin (2) hat im Anschlufs an die Untersuchungen von Spiller (3) und Lebaigue (4) das Verhalten verschiedener *Metalloxyde* und *Hydroxyde gegen citronens. Ammoniak* studirt. Zunächst theilt Er mit, dafs ein Gemisch äquivalenter

(1) Chem. Centr. 1882, 787 aus Ber. d. landw. Instit. der Universität Halle, 1882, 31. — (2) Ann. chim. phys. [5] **25**, 233. — (3) JB. f. 1857, 569. — (4) JB. f. 1864, 689.

Mengen von citronens. und schwefels. Natron zwar, wie Spiller fand, mit *Baryumnitrat* einen Niederschlag giebt, der sich wieder auflöst, dafs aber nur eine sehr kleine Quantität sich löst und dafs *Barytwasser* in jener Mischung einen nicht wieder verschwindenden Niederschlag hervorruft. Aus derselben Mischung kann durch Krystallisation alles Natriumsulfat abgeschieden werden, was nach Landrin gegen die Existenz des von Spiller angenommenen Doppelsalzes spricht. — Erwärmt man eine Lösung von neutralem citronens. Ammoniak mit *Baryumcarbonat* (1 Aeq. auf 1 Aeq. Citronensäure) bis zum Kochen, so löst sich das letztere unter Entwickelung von Ammoniak; beim Erkalten scheidet sich neutrales Baryumcitrat aus und aus dem Filtrat läfst sich durch weiteres Concentriren alles Baryumcitrat entfernen. *Kalk*, *Strontian*, *Bleioxyd* und *Cadmiumoxyd* geben analoge Reactionen; diese Basen lösen sich in Citronensäure unter Bildung dreibasischer Citrate, welche sich in verdünnten Lösungen citronens. Alkalien, nicht aber in concentrirten lösen; in diesem Zustande werden die Metalle nicht mehr vollständig durch ihre gewöhnlichen Reagentien gefällt. — Gelatinöses *Aluminiumhydroxyd* löst sich in Ammoniumcitratlösung, die concentrirte Lösung scheidet bei freiwilliger Verdunstung weifse Krystalle ab von der Formel $C_6H_6O_7(NH_4)_2 . C_6H_5O_7(NH_4)_2(\overset{III}{Al}O)$, deren (schwach alkalische) Lösung nicht durch Ammoniak und Natriumphosphat, aber allmählich durch Kali, kohlens. Alkalien und Schwefelammonium gefällt wird. Rothbraune, an der Luft verwitternde Krystalle von analoger Zusammensetzung, $C_6H_6O_7(NH_4)_2 . C_6H_5O_7(NH_4)_2(\overset{III}{Fe}O) . 2 H_2O$, bilden sich in einer Lösung von nicht mehr als $^1/_2$ Aeq. *Eisenhydroxyd* in einer 1 Aeq. Citronensäure enthaltenden Lösung von Citronensäure oder Ammoniumcitrat. Die Lösung der Krystalle verhält sich wie die des Aluminiumsalzes und giebt auch mit Benzoësäure, Bernsteinsäure und Kaliumsulfocyanat keine Reaction, mit Ferrocyankalium nur eine grüne Färbung, wird aber durch Schwefelwasserstoff gefällt. Eine Lösung von überschüssigem Eisenhydroxyd in citronens. Ammoniak trocknet dagegen zu einer amorphen Masse vom Aussehen des käuflichen Eisencitrates

und wechselndem Eisengehalt ein. *Mangansesquioxyd* wird durch citronens. Ammoniak zu Manganoxydul reducirt. *Chromhydroxyd* löst sich nur in ganz kleiner Menge in Ammoniumcitrat. Von einfacherer Zusammensetzung sind die folgenden Salze, welche durch Auflösen von 1 Aeq. der Metalloxyde, Hydroxyde oder Carbonate in einer 1 Aeq. Citronensäure enthaltenden Lösung von Ammoniumcitrat erhalten werden; wendet man auf 1 Aeq. Citronensäure 2 Aeq. Metalloxyd an, so werden entweder nicht krystallisirbare syrupöse Lösungen, oder dieselben Salze wie mit 1 Aeq. erhalten. Das *Magnesiumsalz*, $[C_6H_5O_7(NH_4)_2]_2Mg . 2H_2O$, bildet weiſse Krystallkrusten ohne bitteren Geschmack, deren Lösung nicht durch Ammoniak und kohlens. Alkalien, theilweise durch Kali, vollständig durch Natriumphosphat gefällt werden; das *Mangansalz*, $[C_6H_5O_7(NH_4)_2]_2Mn$, gelbliche krystallinische Krusten, nicht fällbar durch Ammoniak und Kali, unvollständig durch kohlens. Alkalien, vollständig durch Schwefelammonium. Das *Nickelsalz*, $[C_6H_5O_7(NH_4)_2]_2Ni . 4H_2O$, zeigt grünlichblaue, unter Zersetzung zerflieſsliche, das *Kobaltsalz*, $[C_6H_5O_7(NH_4)_2]_2Co . 4H_2O$, chokoladefarbene Krystalle; die Lösungen beider werden nicht durch Ammoniak, Kali und kohlens. Alkalien, vollständig durch Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff gefällt. Das *Zinksalz*, $[C_6H_5O_7(NH_4)_2]_2Zn$, bildet sehr schöne Krystalle; es wird nicht durch Ammoniak und Kali, theilweise durch kohlens. Alkalien, vollständig durch Schwefelammonium niedergeschlagen. Das *Kupfersalz*, $[C_6H_5O_7(NH_4)_2]_2Cu . 2H_2O$, grünlichweiſse Krystalle, wird durch Ammoniak, Kali und kohlens. Alkalien nicht, durch Schwefelwasserstoff und Ferrocyankalium vollständig gefällt. Das *Mercurisalz*, $[C_6H_5O_7(NH_4)_2]_2Hg$, ist sehr leicht löslich und schwieriger zu erhalten; es verhält sich gegen Reagentien wie andere Quecksilberoxydsalze. Ein *Silbersalz* war nicht zu erhalten, weil Reduction des Silbers eintrat. Antimon-, Wismuth- und Zinnoxyd lösen sich nicht in citronens. Ammoniak, während sich ihre Salze nach Spiller in citronens. Alkalien lösen. Landrin resumirt Seine Resultate in folgenden Sätzen: 1) Gewisse Niederschläge sind in citronens. Alkalien löslich. 2) Fast alle Citrate,

selbst die in Wasser unlöslichen, lösen sich, wenigstens in der Wärme, in citronens. Alkalien. 3) Es existiren in Wasser lösliche Doppelcitrate. 4) Die Salze von der Formel $C_6H_5O_7M_2M'$, in welchen M ein Alkalimetall, M' ein anderes Metall bezeichnet, bilden sich meistens leicht und sind sehr leicht löslich.

S. Young (1) erhielt *α-Aethylvalerolacton*, $C_7H_{12}O_2$ = CH_3-$CH(O)$-CH_2-$CH(CO)$-CH_2-CH_3, durch Behandlung von *α-Aethyl-β-Acetopropionsäure* (2) mit Natriumamalgam. Bei der Darstellung der letzteren Säure durch Kochen von (zuvor destillirtem) β-Aethylacetobernsteinsäureäther mit verdünnter Salzsäure wurde als Nebenproduct eine krystallisirte Säure erhalten, welche sich neben Alkohol durch den Zerfall jenes Aethers bei der Destillation gebildet hatte (3). Das neue Heptolacton ist eine bei 219,5° (Quecksilber ganz in Dampf) siedende Flüssigkeit, welche bei —18° noch nicht erstarrt, vom spec. Gewicht 0,992 bei 16°. Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich; die kalt gesättigte Lösung trübt sich beim Erwärmen und wird bei 90° wieder klar. Das *Baryumsalz* der entsprechenden *Oxyheptylsäure*, $(C_7H_{13}O_3)_2Ba$, ist amorph, das *Silbersalz*, $C_7H_{13}O_3Ag$, krystallisirt aus der heifs gesättigten Lösung beim Erkalten, schwärzt sich beim Kochen, langsam schon in der Kälte. Die freie Säure zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in Lacton und Wasser. *α-Aethyl-β-Methylvalerolacton*, $C_8H_{14}O_2$ = CH_3-$CH(O)$-$CH(CH_3)$-$CH(CO)$-CH_2-CH_3, wurde in analoger Weise dargestellt. β-Aethylacetobernsteinsäureäther wurde methylirt und die durch Behandlung des Productes mit Salzsäure erhaltene flüssige Säure (welche — jedoch nur bei unvollständiger Methylirung — die oben erwähnte krystallisirte beigemischt enthielt) mit Natriumamalgam behandelt. Das Octolacton siedet bei 226 bis 227° und gleicht in seinen sonstigen Eigenschaften

(1) Fittig, Ann. Chem. **216**, 38. — (2) Thorne, JB. f. 1881, 759. — (3) Vgl. diesen JB. S. 891. Eine analoge, unter Alkoholbildung verlaufende Zersetzung hat auch Gottstein (vgl. diesen JB. S. 869) bei der Destillation des β-Methylacetsuccinsäureäthers beobachtet.

dem vorbeschriebenen. Das entsprechende *oxyoctyls. Baryum*, $(C_8H_{15}O_3)_2Ba$, ist eine amorphe Masse, das *Silbersalz* krystallisirt aus der warmen Lösung, die freie Säure zerfällt sogleich in Lacton und Wasser.

G. Waltz (1) stellte durch Behandlung von Aethenyltricarbonsäureäther mit Natriumäthylat und Propyljodid *Propyläthenyltricarbonsäureäther*, $CH_3-CH_2-CH_2-C(COOC_2H_5)_2-CH_2-COOC_2H_5$, dar. Derselbe ist ein farbloses, bei 280° unter theilweiser Zersetzung siedendes Oel. Durch Verseifung wird daraus *Propyläthenyltricarbonsäure* in feinen verfilzten, in Wasser und Aether leicht löslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 148° erhalten. Durch längeres Erhitzen zerfällt sie in Kohlensäure und *Propylbernsteinsäure*, $CH_3-CH_2-CH_2-CH(COOH)-CH_2-COOH$, welche aus Wasser in warzenförmigen Aggregaten krystallisirt und bei 91° schmilzt. Ihr neutrales Ammonsalz giebt mit Chlorbaryum und Chlorcalcium auch beim Erwärmen keinen Niederschlag, dagegen mit Kupferacetat, Bleiacetat und Silbernitrat. Das Product der Einwirkung von Isopropyljodid auf Natriumäthenyltricarbonsäureäther, aus welchem reiner Isopropyläthenyltricarbonsäureäther nicht erhalten werden konnte, gab beim Verseifen und Erhitzen neben Kohlensäure und Bernsteinsäure *Isopropylbernsteinsäure*, $(CH_3)_2CH-CH(COOH)-CH_2-COOH$ (2). Dieselbe ist krystallinisch, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, sie schmilzt bei 114°. Ihr leicht lösliches Ammonium- und Baryumsalz giebt beim Erwärmen mit Chlorcalcium eine krystallinische Ausscheidung des Calciumsalzes.

W. Roser (3) erhielt, wie schon im vorigen Jahresbericht, Seite 737, angedeutet wurde, durch Behandlung von *Terebinsäureäther* mit Natrium das *Natriumsalz* des *sauren Teraconsäureäthers*, $C_9H_{13}O_4Na$. Durch doppelte Umsetzung wird aus diesem das schwer lösliche und höchst unbeständige *Silbersalz*, $C_9H_{13}O_4Ag$, erhalten. Beim Verseifen liefert der Aether Teraconsäure. Wie Natrium wirkt auch 1 Aeq. Natriumäthylat auf

(1) Ber. 1882, 608. — (2) Vgl. Roser, diesen JB. S. 885. — (3) Ber. 1882, 293; Dissertation, Marburg, 1882.

Terebinsäureäther; ein zweites Aequivalent wirkt verseifend ein, bildet teracons. Natrium, mitunter auch bernsteins. Natrium. Da die Teraconsäure ein Anhydrid und mit Bromwasserstoff ein γ-Bromderivat bildet, so giebt Roser ihr mit Berücksichtigung der Beziehung zur Terebinsäure die Formel : $(CH_3)_2C=C(COOH)-CH_2-COOH$ und der *Terebinsäure* $(CH_3)_2$ $C(O)-CH(COOH)-CH_2-CO$ (1). Durch Natrium entstehe zuerst Natriumterebinsäureäther, der sich in Teraconsäureäthylnatrium umlagere : $(CH_3)_2C(O)-CNa(COOC_2H_5)-CH_2-CO$ = $(CH_3)_2$ $C=C(COOC_2H_5)-CH_2-COONa$. Nach obiger Formel der Terebinsäure erscheint die Diaterebinsäure als eine Oxyisopropylbernsteinsäure. *Isopropylbernsteinsäure*, $C_7H_{12}O_4$ (2), aus Acetessigäther mit Monochloressigäther und Isopropyljodid dargestellt, ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt gut und schmilzt bei 114°; ihr *Calciumsalz*, $C_7H_{10}O_4Ca . H_2O$, fällt beim Kochen der Säure mit Ammoniak und Chlorcalcium krystallinisch aus. Sie scheint mit der von Mielck (3) aus Terebinsäure und Jodwasserstoff erhaltenen Säure identisch zu sein. — Die schon von Williams (4) durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Terebinsäure dargestellte *Chlorterebinsäure* (Schmelzpunkt 191°) wird bei Anwendung von je 3 Mol. Phosphorchlorid zu 70 Proc. der theoretischen Menge gewonnen. Sie giebt ein leicht lösliches, in Nadeln krystallisirendes *Calciumsalz*, $(C_7H_8ClO_4)_2Ca . 4H_2O$, sowie ein schwer lösliches krystallinisches *Silbersalz*, $C_7H_8ClO_4Ag$. Die Mutterlauge dieser (α-)Chlorterebinsäure enthält auch eine leicht lösliche, bei 160 bis 170° schmelzende Säure, welche eine isomere Chlorterebinsäure zu sein scheint. Die *α-Chlorterebinsäure* zerfällt oberhalb ihres Schmelzpunktes in Chlorwasserstoff und *Terebilensäure*, $C_7H_8O_4$. Diese schmilzt bei 169°, sublimirt unzersetzt und krystallisirt aus Wasser in rhombischen Tafeln oder kurzen Prismen, die sich in Alkohol und Aether leicht lösen. Das leicht lösliche *Calciumsalz*,

(1) Vgl. JB. f. 1881, 737. — (2) Vgl. Waltz, diesen JB. S. 884. — (3) JB. f. 1876, 566. — (4) JB. f. 1873, 607.

$(C_7H_7O_4)_2Ca$, krystallisirt in Nadeln, das sehr beständige *Silbersalz*, $C_7H_7O_4Ag$, in schönen Prismen. Die Terebilensäure bildet auch mit 2 Aeq. Basen Salze; sie neutralisirt in der Siedehitze 2 Aeq. Kalihydrat, jedoch zersetzt sich das diaterebilens. Kalium beim Erwärmen seiner wässerigen Lösung in terebilens. und freies Alkali. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch das *diaterebins.* Kalium. Die Terebilensäure entsteht auch durch Erhitzen von α-Chlorterebinsäure mit wenig Wasser auf 140°. Das Verhalten beider Säuren führt zu den Formeln $(CH_3)_2C(O)-CCl(COOH)-CH_2-CO$ für die Chlorterebinsäure und $(CH_3)_2C(O)-C(COOH)=CH-CO$ für die Terebilensäure.

Zd. H. Skraup (1) berichtigt den durch einen Druckfehler um 100° zu niedrig angegebenen Schmelzpunkt der *Cinchomeronsäure* (2). Die Säure schmilzt bei 258 bis 259° unter Gasentwickelung, welche wahrscheinlich auf Kohlensäureabspaltung zurückzuführen ist.

E. Mennel (3) theilte Näheres über Seine Versuche mit Mekonsäure mit (4). Der *Mekonsäuremonäthyläther*, $C_5HO_2(OH)(COOH)(COOC_2H_5)$, wird wie folgt dargestellt. Man übergiefst bei 120° entwässerte Mekonsäure mit 2 Thln. absolutem Alkohol und leitet unter Erwärmen im Wasserbade trockenen Chlorwasserstoff ein, bis in der anfangs entstandenen Lösung eine krystallinische Ausscheidung beginnt und giefst dann die Masse sogleich in eine Schale. Der beim Erkalten entstandene Brei wird abfiltrirt, geprefst, nochmals in wenig kaltem Alkohol suspendirt und abgeprefst, dann an der Luft oder besser über Kalk bis zur Vertreibung aller Salzsäure belassen und nun erst aus absolutem Alkohol, dann aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Die reine Verbindung schmilzt bei 179° (nicht bei 158 bis 159, wie How (5) angiebt); ihre wässerige Lösung giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag des *Silbersalzes*, $C_9H_7O_7Ag.H_2O$. How's mit Mekonsäure „gepaarten“ Aether, $C_9H_8O_7.C_7H_4O_7$,

(1) Ber. 1882, 1507. — (2) JB. f. 1880, 823. — (3) J. pr. Chem. [2] **26**, 449. — (4) Vgl. Ost, JB. f. 1881, 755. — (5) JB. f. 1851, 424.

hält Mennel für ein Gemenge beider Substanzen. Die Mutterlauge des Mekonsäureäthers enthält bisweilen *Komensäureäther* [lange Nadeln vom Schmelzpunkt 126,5 bis 127° (1)]. *Mekonsäurediäthyläther*, $C_6HO_2(OH)(CO_2C_2H_5)_2$, wird erhalten, indem das Einleiten von Salzsäure fortgesetzt wird, bis die zuerst gelöste, dann durch Bildung des Monäthyläthers fest gewordene Masse abermals in Lösung gegangen ist. Er krystallisirt aus heifsem Wasser in wasserfreien Blättchen vom Schmelzpunkt 111,5°, oder aus etwas verdünnterer Lösung in langen Nadeln, welche $^1/_2$ Mol. Wasser enthalten. Die Bildung des *Triäthyläthers* ist schon beschrieben (2). Kocht man denselben zwei Tage lang mit Wasser, so geht er in *Aethylmekonsäure*, $C_5HO_2(OC_2H_5)(CO_2H)_2$, über, welche erst nach starker Concentration der Lösung in undeutlichen Krystallen mit 1 Mol. H_2O ausfällt. Dieselbe schmilzt bei 200° unter starker Gasentwickelung, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung sowie mit den meisten Metallsalzen (ausgenommen Kupfer und Blei) auch auf Zusatz von Ammoniak keinen Niederschlag. Das *Bleisalz*, $C_5HO_2(OC_2H_5)(CO_2)_2Pb \cdot 1^1/_2 H_2O$, fällt auf Zusatz von Bleiacetat zur concentrirten heifsen Lösung der Säure in Wasser sogleich als krystallinischer Niederschlag aus, der umkrystallisirt seideglänzende Nadeln bildet. *Aethylkomensäure*, $C_5H_2O_2(OC_2H_5)CO_2H$, entsteht durch Erhitzen der Aethylmekonsäure im Probirröhrchen über einer Gasflamme und wird durch Lösen des dunkelgefärbten Rückstandes in heifsem Wasser mit Thierkohlezusatz in langen weifsen, bei 239 bis 240° schmelzenden Nadeln erhalten. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heifsem und in Alkohol. Das neutrale Ammonsalz giebt in heifs gesättigter wässeriger Lösung nur mit Silbernitrat eine Fällung von *äthylkomens. Silber*, $C_5H_2O_2(OC_2H_5)CO_2Ag \cdot 2^1/_2 H_2O$, welches aus heifsem Wasser in Büscheln weifser seideglänzender Nadeln krystallisirt. Aethylkomensäure wird durch längeres Kochen mit Salzsäure nicht

(1) JB. f. 1881, 725. — (2) Daselbst, 755.

verändert; erst beim Erhitzen auf 120 bis 130° wird Chloräthyl gebildet, bei 150° tritt Verkohlung ein. — Bezüglich der *Ammoniakderivate* der Mekonsäure fand Mennel die Angaben von How nicht bestätigt. Setzt man zu einer Lösung von Mekonsäuremonäthyläther in wenig heifsem Wasser Ammoniak bis zur Neutralisation, so bleibt die Flüssigkeit, welche wahrscheinlich ein Salz des Monäthyläthers enthält, auch beim Erkalten klar; fügt man jedoch überschüssiges Ammoniak hinzu (1), so scheidet sich ein gelber voluminöser Niederschlag von *basischem mekonamins. Ammonium*, $C_5HO_2(ONH_4)(CO_2NH_4)(CONH_2)$, aus. Aus der Lösung desselben in heifsem Wasser wird durch Salzsäure *Mekonaminsäure*, $C_7H_7NO_7 = C_5HO_2(OH)(CO_2H)(CONH_2) . H_2O$, in kleinen weifsen undeutlichen Nadeln gefällt, welche aus heifsem Wasser in warzenförmigen Aggregaten krystallisiren. Mit kalter Natronlauge entwickelt die Verbindung kein Ammoniak und darf daher nicht als saures mekons. Ammoniak angesehen werden. Das obige basische mekonamins. Ammoniak, welches übrigens nur einmal rein erhalten wurde, verwandelt sich beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung in mekons. Ammoniak. — Die Angabe von How, dafs durch Einwirkung von Brom auf Mekonsäure unter Erwärmung und Abspaltung von Kohlensäure *Bromkomensäure* entsteht, bestätigte Mennel auch für den Fall, dafs jede Erwärmung vermieden wird; aus der im Vacuum concentrirten Lösung schied sich die Bromkomensäure theils in langen quadratischen Säulen, theils in $1^1/_2$ Mol. Wasser enthaltenden kleinen Blättchen aus. Werden 10 g Mekonsäure in 40 g Eiswasser suspendirt und unter Kühlung allmählich 9 g Brom eingetragen, so löst sich ebenfalls der gröfste Theil unter schwacher Kohlensäureentwickelung auf; aus der filtrirten Lösung scheiden sich neben Blättchen von Bromkomensäure grofse gelbliche Krystalle von der Formel $C_6H_8Br_2O_8$ aus, welche aus wenig lauem Wasser umkrystallisirt, rhombische Tafeln bilden. Dieselbe Verbindung

(1) Angeblich genügen auch wenige Tropfen, jedoch kann die Fällung dann nur gering sein, da noch 2 Mol. NH_3 erforderlich sind. *S.*

wird aus Bromkomensäure durch 12 stündiges Stehenlassen mit 1 Mol. Brom erhalten. Mennel hält sie für *Bromoxylbromkomensäure*, $C_5HBrO_2(OBr)(CO_2H).3H_2O$; gegen die Annahme von Dibromkomensäure spreche die lockere Bindung eines Bromatomes (die Verbindung geht beim Erwärmen der Lösung sowie beim trockenen Erhitzen auf 105° in Bromkomensäure über) (1) sowie das Fehlen der Eisenchloridreaction, gegen die Annahme einer Verbindung von Komensäure oder Bromkomensäure mit unterbromiger Säure das Ausbleiben von Bromentwickelung beim Uebergiefsen mit Bromwasserstoff, sowie das negative Resultat des Versuches, sie aus den gedachten Componenten darzustellen. Reductionsmittel (namentlich auch schweflige Säure) führen sie in Bromkomensäure über. Zur Darstellung der Verbindung verwendet man auf 10 g Mekonsäure (in 80 g Wasser suspendirt) zweckmäfsig 18 g Brom. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schwerer in Chloroform, Aether und Benzol. Mit Chlorbaryum allein giebt sie keinen, auf Zusatz von Ammoniak einen orangefarbenen Niederschlag. *Bromoxylbromkomensäureäther*, $C_5HBrO_2(OBr)CO_2C_2H_5.2H_2O$, wird in analoger Weise erhalten wie die freie Säure, jedoch verläuft die Reaction zwischen Mekonsäuremonäthyläther (10 g), Wasser (50 g) und Brom (18 g) viel energischer; es geht Alles in Lösung und das Product scheidet sich alsbald in kleinen gelblichen Täfelchen aus. Dieselben zersetzen sich beim Trocknen über Schwefelsäure sowie bei längerem Aufbewahren unter Zerfliefsen, lösen sich leicht in lauem Wasser (die Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt), Alkohol und Aether, gehen aber beim Erwärmen mit Wasser oder für sich in *Bromkomensäureäther*, $C_8H_7BrO_5$, über. Derselbe entsteht ebenfalls durch Einwirkung von schwefliger Säure auf die in Wasser suspendirte Verbindung. Er wurde durch Darstellung aus dem *bromkomens. Silber* (feine glänzende Nadeln $C_5HBrO_2(OH)CO_2Ag.{}^1/_2H_2O$, aus heifser concentrirter wässeriger Komensäure-

(1) Beide Bromatome werden übrigens durch Zusatz von Silbernitrat zur stark angesäuerten Lösung als Bromsilber gefällt.

lösung durch Silbernitrat fallend) und Jodäthyl identificirt und krystallisirt aus Alkohol in weißen, in heißem Wasser löslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 140 bis 141°. Die Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt. Durch Behandlung einer alkoholischen Lösung von Bromkomensäure mit Salzsäuregas wurde nicht deren Aether, sondern *Oxykomensäureäther* vom Schmelzpunkt 204° (1) erhalten.

F. Gantter und C. Hell (2) haben nach der von Hell angegebenen Methode (3) *Korksäure* bromirt und dabei neue Erfahrungen bezüglich der genannten Methode gemacht. Es zeigte sich nämlich, daß keineswegs die nach der Gleichung $4 C_6H_{12}(CO_2H)_2 + P + 5 Br = 4 C_6H_{12}(C_2O_3) + H_3PO_4 + 5 HBr$ berechnete Menge Phosphor (0,44 g auf 10 g Korksäure) zur Einleitung und Durchführung der Reaction nöthig ist, sondern daß weit kleinere, ja minimale Mengen hierzu genügen und daß nur die Schnelligkeit der Substitution von der Phosphormenge einigermaßen abhängig ist. Es trat das Verschwinden der Bromdämpfe (beim Erwärmen im Wasserbade) bei jedesmaliger Anwendung von 10 g Korksäure und 5 ccm Brom ein bei Anwendung

von	0,5	0,25	0,1	0,05	0,025 bis 0,005	g Phosphor
nach	1/2 bis 2/3	1	1 1/2 bis 2	3 bis 3 1/2	3 1/2 bis 4	Stunden.

Die Wirkung des Phosphors ist also eine sogenannte *katalytische*, d. h. sie ist durch einen Kreisproceß zu erklären. Bezüglich der drei aufgestellten Erklärungen muß auf die Abhandlung verwiesen werden. Das Product der Einwirkung besteht aus einem Gemisch von Mono- und Dibromkorksäure, deren Mengenverhältniß von dem angewendeten Quantum Brom abhängt. Die Trennung geschah durch mehrmalige Behandlung mit Wasser von 60 bis 70°, welches Monobromkorksäure fast in jedem Verhältniß, Dibromkorksäure wenig löst. Die letztere ist so leicht rein zu erhalten, während die Monosäure noch mit jener verunreinigt bleibt. Da sich die Monosäure aus ihrer

(1) Reibstein, JB. f. 1881, 728. — (2) Ber. 1882, 142. — (3) JB. f. 1881, 657.

wässerigen Lösung als Oel abscheidet, das ganz allmählich erstarrt, so läfst sie sich durch Absaugen nach theilweise eingetretener Krystallisation frei von Dibromkorksäure erhalten, welche in den zuerst ausgeschiedenen Krystallen enthalten ist. Die *Monobromkorksäure* konnte nicht in deutlichen Formen krystallisirt erhalten werden. Ueber die Art ihrer Abscheidung aus Wasser ist eben berichtet worden. In Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich und scheidet sich aus letzterem in harten Krusten ab. Sie schmilzt bei 102 bis 103° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Bildung von Bromwasserstoff, Kohlensäure und Korksäure. Durch Kochen mit alkoholischem Kali entsteht eine bromfreie, aus Wasser leicht krystallisirende Säure vom Schmelzpunkt 165 bis 170°, die *Suberconsäure*. Feuchtes Silberoxyd wirkt sehr energisch, es bildet sich Bromsilber und Silbersalz einer leicht krystallisirbaren, in Wasser schwer löslichen, bei 137° schmelzenden Oxysäure (*Oxykorksäure?*). Durch Behandlung von monobromkorks. Kali mit Cyankalium und dann Kalihydrat wurde nur wieder Korksäure gewonnen, eine etwaige dreibasische Säure hatte sich also zersetzt. *Dibromkorksäure* krystallisirt aus heifsem Wasser in weifsen, flachen, glänzenden, zugespitzten Prismen vom Schmelzpunkt 172 bis 173°. In kaltem Wasser ist sie schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Wenig oberhalb ihres Schmelzpunktes zersetzt sie sich unter Bildung von Bromwasserstoff und theerigen Producten. Durch alkoholisches Kali entsteht eine flüchtige ölige Säure von widrigem Geruch, durch Silberoxyd eine leicht lösliche, schwierig krystallisirende Säure (wahrscheinlich *Dioxykorksäure*).

S. Young (1) hat unter dem Namen *Ketolactonsäure* die krystallisirte Säure näher beschrieben, die sich, wie S. 883 erwähnt wurde, bei der Zersetzung des β-Aethylacetobernsteinsäureäthers mit Salzsäure neben der dickflüssigen Aethylacetopropionsäure bildet und beim Stehen des mit Aether ausgezogenen Reactionsproductes in der Kälte allmählich abscheidet. Die ge-

(1) Fittig, Ann. Chem. **216**, 45.

nauere Untersuchung erwies, dafs sich der Aether dieser Säure, dessen Formel $C_{10}H_{14}O_4$ ist, schon bei der Destillation des β-Aethylacetobernsteinsäureäthers neben Alkohol bildet ($C_{12}H_{20}O_5 = C_{10}H_{14}O_4 + C_2H_6O$) und beim nachfolgenden Kochen mit Salzsäure verseift wird ($C_{10}H_{14}O_4 + H_2O = C_8H_{10}O_4 + C_2H_6O$); sie wird daher besonders reichlich aus den höher (über 260°) siedenden Antheilen des β-Aethylacetobernsteinsäureäthers erhalten. Die *Ketolactonsäure*, $C_8H_{10}O_4$, wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, in dem sie ziemlich leicht löslich ist, in glänzenden farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 181° erhalten. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich. Sie ist einbasisch. Das mittelst Baryumcarbonat dargestellte *Baryumsalz*, $(C_8H_9O_4)_2Ba \cdot 2H_2O$, scheidet sich aus der sehr concentrirten Lösung in glänzenden Krystallen ab, die im Exsiccator verwittern, bei 100° 1½ Mol. Wasser, den Rest bei 130° verlieren. In Alkohol ist es unlöslich. Das *Silbersalz*, $C_8H_9O_4Ag$, scheidet sich je nach der Concentration der Lösungen als flockiger Niederschlag oder deutlich krystallinisch aus; es ist in Wasser schwer löslich und trocken fast lichtbeständig. Die Ketonlactonsäure bildet ferner eine zweite Reihe von Salzen von der Formel $C_8H_{10}Me_2O_5$. Das betreffende Baryumsalz entsteht durch Zusatz von Barytwasser zur Lösung der Säure, kann aber nicht rein erhalten werden, da seine Lösung sich beim Erwärmen zersetzt; durch Vermischen seiner mit Kohlensäure in der Kälte behandelten Lösung mit Silbernitrat wurde aber das *Silbersalz*, $C_8H_{10}Ag_2O_5$, als ein körniger Niederschlag erhalten, der sich in Wasser viel schwerer löst als das einbasische Silbersalz und bei 60° schwärzt. Beim Kochen mit Barytwasser zersetzt sich die Ketolactonsäure in Kohlensäure und ein auch in Alkohol leicht lösliches amorphes *Baryumsalz* $(C_7H_{11}O_3)_2Ba$: $C_8H_{12}O_5 + H_2O = C_7H_{12}O_3 + CO_2$. Das entsprechende *Silbersalz* ist ein käsiger, ziemlich leicht löslicher und zersetzlicher Niederschlag. Aus beiden Salzen wurde eine leicht lösliche, syrupförmige Säure, aber kein Lacton erhalten. Aus diesem Verhalten ergiebt sich als wahrscheinliche Constitutionsformel der Ketolactonsäure $CH_3-C(O)=C(CO_2H)-CH(CO)-CH_2-CH_3$.

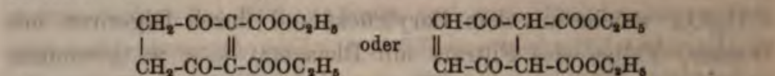
F. Herrmann (1) hat Seine (2) Untersuchung über den *Succinylbernsteinsäureäther* fortgesetzt und die ausführliche Mittheilung derselben begonnen. Bezüglich der Darstellung des Aethers verweisen wir auf das Original. Die seiner Zeit (3) beobachtete Bildung von Salicylsäure als Nebenproduct mufs auf das zur Verdünnung angewendete Benzol zurückgeführt werden, da sie bei Anwendung von Ligroïn oder gar keines Verdünnungsmittels ausblieb. Der *Succinylbernsteinsäurediäthyläther* löst sich in Aether (in 62,5 Thln. bei 0°, in 55,8 Thln. bei 20°), Ligroïn, Benzol, Alkohol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff in der Wärme reichlich, in der Kälte viel weniger, in kaltem Wasser nicht, in siedendem in geringer Menge. Verdünnte Alkalien, nicht aber Ammoniak lösen ihn mit intensiv gelber Farbe unter Bildung der Dikalium- resp. Natriumverbindung. Die frühere Auffassung der Metallverbindungen, wonach die Metalle den Wasserstoff der CHgruppen ersetzen, ist immer noch die einfachste. Essigsäureanhydrid ist bei 140° ohne Einwirkung auf den Aether, woraus auf die Abwesenheit von Hydroxylgruppen geschlossen werden darf. — Die *Zersetzungsproducte* des *Succinylbernsteinsäureäthers* in alkalischer Lösung bei Luftabschlufs werden genauer beschrieben. Die freie *Succinylpropionsäure* erhält man durch mehrtägige Behandlung des Succinylbernsteinsäureäthers mit sehr überschüssigem Alkalihydrat, Neutralisiren mit Essigsäure, Fällen mit Bleiacetat und Zersetzen des gelblichweifsen Niederschlages mit Schwefelwasserstoff als braunen Syrup, dessen wässerige Lösung durch Spuren von Eisenchlorid vorübergehend schmutzig violett, durch gröfseren Zusatz dunkelbraun gefärbt wird. Das früher (4) als freie *Succinylbernsteinsäure* angesprochene (dort „zweite") Zersetzungsproduct hat in der That die Zusammensetzung $C_6H_6O_2(COOH)_2$. Dieselbe liefert bei vorsichtigem Erhitzen zwischen Uhrgläsern

(1) Ann. Chem. **211**, 306. (Ausz. aus des Verfassers Habilitationsschrift in den Verhandl. der phys.-medicin. Gesellschaft zu Würzburg, neue Folge, **16**.) — (2) JB. f. 1877, 706. — (3) Daselbst, 746. — (4) JB. f. 1877, 707.

unter Entwickelung von Kohlensäure ein anfangs geschmolzenes, beim Abkühlen krystallinisch erstarrendes Sublimat $C_6H_8O_2$, welches schon bei 100° sublimirt und von allen Lösungsmitteln leicht aufgenommen wird. Aus Wasser krystallisirt dasselbe in glänzenden flachen Prismen vom Schmelzpunkt 75°, kühlendem Geschmack und schwachem eigenthümlichem Geruch. Eisenchlorid färbt die Lösung nicht, die alkalische Lösung wird an der Luft dunkelbraun. Brom verwandelt den Körper in Bromanil. Er ist demnach als *Chinontetrahydrür* anzusehen; seine Bildung verläuft nicht glatt. Ein mit letzterem *isomeres* Zersetzungsproduct $C_6H_8O_2$ wird bei längerer (8- bis 14 tägiger) Einwirkung von überschüssigem Alkali (dem Doppelten des zur Lösung erforderlichen) auf Succinylbernsteinsäureäther erhalten; man neutralisirt mit Schwefelsäure, dampft in gelinder Wärme ein, zieht mit Alkohol aus und behandelt den syrupösen Rückstand mit Wasser und Baryumcarbonat, dampft wiederum zur Trockne und zieht mit Alkohol aus. Während das Baryumsalz einer Säure $C_8H_{10}O_6$ (siehe unten) zurückbleibt, geht der neue Körper $C_6H_8O_2$ in Lösung und scheidet sich aus der syrupdick gewordenen in kleinen farblosen harten Krystallen aus, die sich in Wasser langsam, aber in großer Menge, leicht in Alkohol, nicht in Aether lösen. Aus Wasser krystallisirt er in rhombischen Prismen mit schiefen Endflächen, welche $^1/_2$ Mol. Wasser enthalten und dieses bei 110° verlieren. Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung 170°. Die wässerige Lösung reagirt neutral, schmeckt schwach süfs und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Bei der trockenen Destillation im Kohlensäurestrom liefert die Verbindung beträchtliche Mengen des isomeren Chinontetrahydrürs, unter Zurücklassung eines gelben spröden Harzes. — Alle vorstehend beschriebenen Verseifungsproducte des Succinylbernsteinsäureäthers besitzen gewisse typische Reactionen : ihre alkalischen Lösungen werden an der Luft dunkelbraun, sie reduciren ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Diejenigen, welche noch Carboxylgruppen enthalten, zeigen in Lösung eine hell-

blaue Fluorescenz und werden durch Eisenchlorid charakteristisch gefärbt. Alle diese Reactionen fehlen der oben erwähnten *Säure* $C_8H_{10}O_6$, welche aus dem Barytrückstand durch Digeriren mit Wasser, Fällen des Filtrats mit Bleiacetat u. s. w. gewonnen wird. Sie bildet farblose Blätter oder rhombische Tafeln, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, schmilzt bei 139° und sublimirt bei sehr vorsichtigem Erhitzen. Das *Kalium-*, *Natrium-* und *Ammoniumsalz* bilden in Alkohol unlösliche krystallinische Krusten, das *Baryumsalz*, $C_8H_8O_6Ba . 2H_2O$, warzenförmige, leicht lösliche Krystallaggregate, das *Silbersalz* einen anscheinend amorphen, lichtbeständigen Niederschlag. — *Chinonhydrodicarbonsäurediäthyläther*, $C_6H_4O_2(COOC_2H_5)_2$, entsteht aus dem Succinylbernsteinsäureäther durch Behandlung seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff mit einem oder mehreren Molekülen Brom, unter Entweichen von 2 Mol. Bromwasserstoff und bleibt beim Verdunsten als hellgelber krystallinischer Körper zurück. Durch Lösen in verdünntem Alkali, Zusatz von Essigsäure bis zur beginnenden Trübung und Fällen mit Kohlensäure wird er als gelblichweifses mikrokrystallinisches Pulver erhalten. Aus Aether krystallisirt er in dicken Prismen oder langen platten Nadeln, aus Benzol in flachen rechtwinkeligen Tafeln. Die Krystalle gehören zum rhombischen System, sie sind grüngelb und fluoresciren blau. Die Verbindung ist neutral, geruch- und geschmacklos. Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen des Succinylbernsteinsäureäthers sehr ähnlich. Der Aether schmilzt bei 133 bis 133,5° und sublimirt in flachen grünen glänzenden Blättchen. In seinem chemischen Verhalten zeigt er die gröfste Analogie mit seiner Muttersubstanz, namentlich liefert er ganz ähnliche Metallverbindungen. Die der Alkalimetalle sind in der tiefgelben alkalischen Lösung enthalten und fallen daraus durch überschüssiges Alkali als orangerothe Niederschläge. Durch Uebergiefsen mit concentrirter Alkalilösung verwandeln sich feine Krystalle des Aethers in zinnoberrothe Krystallaggregate. Essigsäureanhydrid ist bei 140° ohne Einwirkung auf den Aether,

welcher demnach nicht als ein Derivat des Hydrochinons bezeichnet werden darf, sondern die Formel :



besitzt, von denen die letztere der Metallderivate halber den Vorzug verdient. Die *Verseifungsproducte* des Chinonhydrodicarbonsäurediäthyläthers bestehen im *Monäthyläther* (1) und der freien Säure. Ersterer, $C_6H_4O_2(COOH)(COOC_2H_5)$, wird erhalten, indem man eine verdünnte alkalische Lösung des Diäthyläthers kurze Zeit stehen läfst (wobei die gelbe Farbe in eine blafsbräunliche übergeht), dann mit Essigsäure den unveränderten Aether ausfällt, das Filtrat mit Chlorbaryum versetzt und die dadurch abgeschiedenen feinen Nadeln nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser mit Salzsäure zersetzt. Er ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heifsem, in Alkohol und Aether und krystallisirt je nach dem Lösungsmittel in Nadeln, Krusten oder hellgelben glasglänzenden Prismen, die, schnell erhitzt, bei 184° schmelzen und sublimiren. Die Lösungen fluoresciren (die wässerige schwach grün, die anderen intensiv hellblau) und werden durch wenig Eisenchlorid violett, durch gröfseren Zusatz blauviolett, schliefslich braunviolett gefärbt. Der *Chinonhydrodicarbonsäuremonäthyläther* ist eine starke einbasische Säure, dessen *Salze* durch Essigsäure nicht zersetzt werden. Die *Alkalisalze* bleiben beim Verdunsten ihrer Lösung als blafsgelbe, schwach seideglänzende, zu Krusten vereinigte Nadeln zurück, werden auch durch gesättigte Lösungen der Alkalichloride, -nitrate, -sulfate, -acetate und besonders -carbonate in fein krystallinischem Zustande gefällt. Das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_9O_6)_2Ba . 5 H_2O$ (siehe oben), bildet biegsame, verfilzte, grünlichgelbe Nadeln, die über Schwefelsäure zum glanzlosen Pulver zerfallen. Das *Calciumsalz*, $(C_{10}H_9O_6)_2Ca . 5 H_2O$, gleicht ganz dem vorigen, bis auf die hellere grünlichweifse Farbe. — Der Chinonhydrodicarbonsäuremonäthyläther wird durch Alkohol

(1) Derselbe ist in der Habilitationsschrift noch nicht beschrieben.

und Schwefelsäure in den Diäthyläther, durch Verseifung in die freie Säure übergeführt, aus welcher er andererseits durch Alkohol und Schwefelsäure entsteht. *Chinonhydrodicarbonsäure*, $C_6H_4O_2(COOH)_2$, bildet sich aus dem Aether durch etwas überschüssiges Alkali bei einiger Dauer der Einwirkung und wird durch Fällung als grünlichweifses, krystallinisch werdendes Pulver mit $2\,H_2O$ erhalten, die schon über Schwefelsäure entweichen. Aus über 50° warmen Lösungen des Kaliumsalzes wird die Säure direct wasserfrei gefällt. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem etwas leichter, in Alkohol und Aether auch beim Kochen schwer löslich. Aus Aether krystallisirt sie in gelben Warzen, aus Alkohol in gelben glänzenden Blättchen. Eisenchlorid färbt die Lösungen intensiv und rein blau. Die Säure schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur unter Verkohlung und kann zum kleinen Theil sublimirt werden. Schmelzendes Kali wirkt bei 250 bis 280° kaum auf die Säure ein, bei noch höherer Temperatur wird die Schmelze unter Erglühen weifs und enthält dann (höchstens 16 Proc.) *Hydrochinon* (1). *Neutrale Salze. Kaliumsalz*, $C_6H_4O_2(COOK)_2$, wasserfreie, strohgelbe Nadeln, in heifsem Wasser viel löslicher als in kaltem; wird aus seiner Lösung durch Alkalisalze fast vollständig gefällt. *Natriumsalz*, $C_6H_4O_2(COONa)_2 . 2\,H_2O$, bildet gröfsere, hellbräunliche flache Prismen, oder bei 50° krystallisirt wasserfreie blafsgelbe Krusten. Es ist viel leichter löslich als das vorige. *Ammoniumsalz*, hellbraune, dicke, an der Luft verwitternde Prismen. Die folgenden Salze wurden durch doppelte Zersetzung erhalten : *Calciumsalz*, $C_8H_4O_6Ca . 5\,H_2O$; lebhaft gelbe, kleine Nadeln. *Baryumsalz*, $C_8H_4O_6Ba$; atlasglänzende, schwach grünlichweifse platte Nädelchen oder Schuppen von sehr charakteristischem Aussehen, auch in siedendem Wasser sehr schwer löslich. *Silbersalz*, $C_8H_4O_6Ag_2$; feinpulveriger, grünlichgelber Niederschlag. *Saure Salze* der Chinonhydrodicarbon-

(1) Vgl. die von Richter (JB. f. 1879, 319) beobachtete Bildung von Hydrochinon bei der Destillation bernsteinsaurer Salze.

säure werden aus den Lösungen der neutralen durch Essigsäure als krystallinische Niederschläge gefällt, sie zersetzen sich beim Erhitzen mit Wasser in neutrale Salze und freie Säure. *Kaliumsalz*, $C_6H_4O_2(COOH)(COOK)$; schimmernder, lebhaft grünlichgelber krystallinischer Niederschlag, oder (aus sehr verdünnten Lösungen) kleine glänzende Prismen. *Natriumsalz*, $C_6H_4O_2(COOH)(COONa) . 2 H_2O$; lebhaft gelbe, glänzende Prismen. *Calciumsalz*, $(C_8H_5O_6)_2Ca . 5 H_2O$, scheidet sich aus essigsaurer stark verdünnter Lösung der neutralen Alkalisalze auf Zusatz eines Kalksalzes in hellbräunlichen, gekrümmten Nadeln aus. Das analog dargestellte *saure Baryumsalz* bildet lange feine gelblichgrüne Nadeln. *Basische Salze*. Aus der intensiv gelben, stark grün fluorescirenden Lösung des neutralen *Natriumsalzes* in höchst concentrirter Natronlauge scheiden sich allmählich prachtvoll ausgebildete grofse Krystalle $C_8H_4O_6Na_2 . 2 NaOH . 10 H_2O$ aus, welche im durchfallenden Licht schwach grünlichgelb, im reflectirten rein hellblau erscheinen. Diese basischen Salze entstehen auch aus dem Chinonhydrodicarbonäther durch längeres Verweilen seiner zinnoberrothen Metallderivate unter concentrirtester Alkalilauge. Sie sind nur unter der Mutterlauge beständig, an der Luft sehr veränderlich. Die alkalischen Lösungen aller Chinonhydrodicarbonsäurederivate bräunen sich an der Luft schnell unter Sauerstoffabsorption. Sie reduciren ammoniakalische Silber- und alkalische Kupferlösung bei gewöhnlicher Temperatur. — Die Entstehung von *Bromanil* aus einer längere Zeit gestandenen alkalischen, dann angesäuerten Lösung des Succinylbernsteinsäureäthers auf Zusatz von Brom ist schon (1) beschrieben. Rothe rauchende Salpetersäure führt die Chinonhydrodicarbonsäure ebenfalls in ein Chinonderivat, die *Nitranilsäure* von Nietzki (2), über.

(1) JB. f. 1877, 707. — (2) Daselbst, 647.

Säuren der aromatischen Reihe.

K. Birnbaum und H. Reinherz (1) haben die Versuche von Birnbaum und Gaier (2) über die *Einwirkung des Jods auf organische Silbersalze* fortgesetzt. *Benzoësaures Silber* und Jod wirken erst bei 150° auf einander; die Reaction ist stürmisch, kleine Mengen von Kohlensäure entweichen. Bei Anwendung von 1 Atom Jod auf 1 Mol. Silbersalz blieb die Hälfte unzersetzt, bei Anwendung von etwas mehr als 2 At. entstehen als Producte Jodsilber, m-Jodbenzoësäure (Schmelzpunkt 186°), Benzoësäure und geringe Mengen von p-*Dijodbenzol* (Schmelzpunkt 128 bis 130°) (3). Die Bildung der *Jodbenzoësäure* erklärt sich durch die Gleichung $C_6H_5COOAg + 2J = AgJ + C_6H_4JCOOH$; die der anderen Producte ist noch zu erklären (4). *Salicyls. Silber* und Jod (gleiche Mol.) wirken bei geringer Erwärmung stürmisch auf einander ein. Außer Jodsilber und Spuren von Kohlensäure und eines jodhaltigen harzigen Körpers wurden erhalten : *Monojodsalicylsäure* (Schmelzpunkt 194°), entstanden nach : $C_6H_4(OH)COOAg + 2J = AgJ + C_6H_3J(OH)COOH$, in kleinerer Menge *Dijodsalicylsäure* (schmilzt unter Zersetzung bei etwa 215°) und Salicylsäure : $C_6H_4(OH)COOAg + 2J_2 = AgJ + C_6H_2J_2(OH)COOH + HJ$; $C_6H_4(OH)COOAg + HJ = AgJ + C_6H_4(OH)COOH$. Bei beiden Säuren hat also, zum Unterschied von dem Verhalten der Fettsäuren, eine Substitution von Wasserstoff durch Jod stattgefunden. Dagegen verhält sich *phtals. Silber* gegen Jod (von dem hier die dem Silber äquivalente Menge ausreicht) ähnlich den zweibasischen Fettsäuren. Die Reaction beginnt bei ca. 120°, verläuft sehr langsam und liefert Phtalsäureanhydrid, Jodsilber und jods. Silber : $3C_6H_4(COOAg)_2 + 6J = 5AgJ + AgJO_3 + 3C_6H_4(CO)_2O$.

(1) Ber. 1882, 456. — (2) JB. f. 1880, 755. — (3) Laut brieflicher Mittheilung von H. Reinherz, anfangs für Joddiphenyl gehalten. — (4) Vgl. Bunge, JB. f. 1869, 308.

Nach K. Heumann und P. Köchlin (1) wird aus *Benzoësäure* und *Chlorsulfosäure* $ClSO_3H$ nur sehr wenig Benzoylchlorid erhalten, dagegen liefern benzolsulfos. und toluolsulfos. Natron mit Chlorsulfosäure reichliche Mengen von *Benzolsulfochlorid* resp. *Toluolsulfochlorid*. Heumann und Köchlin sind daher der Meinung, dafs die bei der Behandlung von aromatischem Kohlenwasserstoff mit Chlorsulfosäure neben Sulfosäuren auftretenden Sulfochloride nicht direct (2), sondern durch Wechselwirkung der Sulfosäure mit Chlorsulfosäure gebildet werden.

P. van Romburgh (3) erhielt beim Erhitzen von *Epichlorhydrin* oder *Glycerin* mit *Benzoësäureanhydrid Glycerintribenzoat* (*Tribenzoylhydrin*), $C_3H_5O_3(C_6H_5CO)_3$ (Schmelzpunkt 74°, Dichte bei 12° = 1,228). Aus *Trichlorhydrin* und *Kaliumbenzoat* konnte das Glycerintribenzoat nicht erhalten werden.

E. Paternò und V. Oliveri (4) haben die drei isomeren *Fluorbenzoësäuren* (5) und einige verwandte Säuren genauer beschrieben. Die Darstellung geschah durch gelindes Erwärmen der Diazoamidobenzoësäuren mit concentrirter Fluorwasserstoffsäure; beim Abkühlen scheidet sich die betreffende Fluorbenzoësäure aus, während die fluorwasserstoffs. Amidobenzoësäure in Lösung bleibt. Die *p-Fluorbenzoësäure* stimmt, wie schon erwähnt wurde (5), in ihren Eigenschaften vollständig mit der von Schmitt und Gehren (6) beschriebenen Säure überein, nur im *Baryumsalz* wurden 4 statt 2 Mol. Wasser gefunden. Die *fluorwasserstoffs. p-Amidobenzoësäure* schmilzt bei 210 bis 211°. *m-Fluorbenzoësäure*, $C_6H_4FlCOOH$, bildet benzoësäureähnliche Blättchen vom Schmelzpunkt 123 bis 124°. Das *Baryumsalz* enthält $3\,H_2O$, ebenso das *Calciumsalz*, welches perlmutterglänzende, sehr lösliche Blättchen bildet. Das *Silbersalz* krystallisirt aus siedendem in harten farblosen Nadeln, die sich am Lichte verändern. Das *Natriumsalz*, $C_6H_4FlCOONa\,.\,H_2O$,

(1) Ber. 1882, 1114. — (2) Beckurts und Otto, JB. f. 1878, 385. — (3) Rec. Trav. chim. **1**, 53. — (4) Gazz. chim. ital. **12**, 85. — (5) JB. f. 1881, 887. — (6) JB. f. 1870, 687.

krystallisirt in breiten weifsen Schuppen. Der *Methyläther*, $C_6H_4FlCOOCH_3$, aus dem Silbersalz bereitet, ist eine angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 192 bis 194°. *Fluorwasserstoffs. m-Amidobenzoësäure* schmilzt bei 175°. *o-Fluorbenzoësäure* (1) ist in Wasser leichter löslich als die isomeren und bildet feine, bei 117 bis 118° schmelzende Nadeln. Das *Calciumsalz* $(C_6H_4FlCOO)_2Ca . 2 H_2O$ und das *Baryumsalz* $(C_6H_4FlCOO)_2Ba . 2 H_2O$ bilden gelbliche, sehr leicht lösliche Blättchen. *Fluorwasserstoffs. o-Amidobenzoësäure* bildet seideglänzende sehr leicht lösliche Nadeln, welche gegen 200° unter Zersetzung schmelzen. *Fluortoluylsäure*, $C_6H_3Fl(CH_3)CO_2H$, wurde durch Zersetzung von Diazoamido-p-toluylsäure mit Fluorwasserstoffsäure bereitet; sie schied sich aus der Lösung nicht aus und wurde nach dem Neutralisiren mit Soda und Concentriren durch Salzsäure gefällt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in weifsen Schüppchen vom Schmelzpunkt 160 bis 161°. *Fluoranissäure*, $C_6H_3Fl(OCH_3)CO_2H$, aus gewöhnlicher Amidoanissäure nach derselben Methode gewonnen, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 204°. Durch Zersetzung der Diazoamidoanissäure mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure wurden nur rothbraune krystallinische, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Pulver erhalten; die Chlorverbindung hatte aber den Chlorgehalt von Chloranissäure. Bei dem Versuch der Fluorbestimmung zeigte sich, dafs Natriumamalgam nicht die geringste Einwirkung auf p- und m-Fluorbenzoësäure äufserte. Paternò und Oliveri heben hervor, dafs, wie zu erwarten stand, die Schmelzpunkte der Fluorbenzoësäuren niedriger liegen als die der Chlorbenzoësäuren und dafs die kleinere Differenz zwischen den Schmelzpunkten der o- und m-Säure, die gröfsere zwischen denen der m- und p-Säure sich in ähnlicher Weise auch bei den isomeren Chlor-, Brom- und Jodbenzoësäuren wiederfindet; wenn Sie aber meinen, dafs die erstere Beziehung bisher unbekannt und dafs die einzige be-

(1) Die *o-Diazoamidobenzoësäure* mufs in Aether dargestellt werden, da sie in Alkohol löslich ist.

kannte fluorhaltige organische Säure die p-Fluorbenzoësäure gewesen sei, so haben Sie die Untersuchung von W. Lenz (1) über p-Fluorbenzolsulfosäure übersehen.

W. Lewin (2) beschrieb die Krystallform von *β-m-brom-o-nitrobenzoës. Natrium*, $C_6H_3(COONa)_{[1]}Br_{[3]}(NO_2)_{[6]}.3H_2O$, als monosymmetrisch. a : b : c = 1,0710 : 1 : 0,9964; β = 53°48'. Beobachtete Flächen a = ∞P∞(100), c = 0P(001), m = ∞P2 (120), o = + P2(1̄22), d = + P∞(1̄01), e = + ½P∞(1̄02), q = P∞(011), l = ⅓P∞(013). Die Krystalle sind dicktafelförmig nach a und zeigen meist nur a, m, c. Beobachtete Winkel a : c = 53°48', c : e = 27°22', m : a = 59°57'. Spaltbarkeit nach a nicht sehr vollkommen. Optische Axenebene senkrecht zu (010); erste Mittellinie die Symmetrieaxe, die zweite bildet mit der c-Axe 54°13' nach hinten. $2H_a$ = 74°46' Li, 75°24' Na, 76°1' Tl. Doppelbrechung negativ; deutlich gekreuzte Dispersion.

Nach L. Henniges (3) krystallisirt die 1, 3, 5 *Dinitrobenzoësäure* (Schmelzpunkt 204°) monosymmetrisch. a : b : c = 1,1191 : 1 : 1,1294; β = 83°37'. Beobachtete Formen: c = 0P(001), m = ∞P(110), q = 2P∞(021), r = + 2P∞ (2̄01). Die c-Flächen sind meist geknickt, ebenso q bei grösserer Ausbildung. Winkel m : m = 96°5', m : c = 85°44', q : q = 48°1'. Deutliche Spaltbarkeit nach c. Optische Axenebene (010). Die erste Mittellinie bildet für Na 48½° mit der Verticalaxe im spitzen Winkel ac. $2H_a$ = 50°44' Li, 50°57' Na. Doppelbrechung negativ, stark; deutliche geneigte Dispersion.

Derselbe (4) beschreibt das *Natriumsalz* der *Dinitrobenzoësäure* als hexagonal-rhomboëdrisch. a : c = 1 : 0,5923. Kleine goldgelbe Krystalle der Combination m = ∞R(1010), r = R(101̄1). Winkel r : r = 58°32⅓. Vollkommen spaltbar nach ∞R. Doppelbrechung positiv, nicht stark.

(1) JB. f. 1879, 744. — (2) Zeitschr. Kryst. 7, 518 (Ausz.). — (3) Zeitschr. Kryst. 7, 523 (Ausz.). — (4) Daselbst 7, 525 (Ausz.).

Th. Curtius (1) hat Seine (2) Untersuchung über die Einwirkung von *Benzoylchlorid* auf *Glycocollsilber* ausführlich mitgetheilt. Zur Darstellung des Glycocolls diente natürliche Hippursäure. Die rohe Säure wird am leichtesten gereinigt durch Einleiten von Chlor in die heiſse wässerige Lösung, bis dieselbe deutlich nach Chlor riecht, Filtriren, Abkühlen, Auswaschen und Pressen der abgeschiedenen Säure. Die noch gelb gefärbte Säure wird nochmals der gleichen Operation unterzogen, endlich aus kochendem Wasser mit Thierkohle umkrystallisirt. Sie schmilzt bei 187°. Aus der Hippursäure wurde Glycocoll erhalten durch 10- bis 12 stündiges Kochen mit 4 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 : 2 Wasser), Abscheiden der Benzoësäure, Neutralisiren mit Barythydrat oder Carbonat, Filtriren und Eindampfen zur Krystallisation; die Lösung giebt, auch wenn sie Baryt enthält (der übrigens durch Kohlensäure nicht gefällt wird), Krystalle von reinem Glycocoll. Letzteres verbindet sich nämlich *nicht* mit Alkalien, Baryt und Thalliumoxydul; das *Zinksalz*, $(C_2H_4NO_2)_2Zn . H_2O$ (3), wird durch Wasser in der Wärme in Zinkoxyd und in Lösung bleibendes *saures Salz*, $(C_2H_4NO_2)_2Zn . C_2H_5NO_2$ (4) gespalten, ebenso durch Kochen mit Natriumcarbonat. In den Salzen des Glycocolls mit schweren Metallen ist wahrscheinlich Amidwasserstoff durch das Metall ersetzt, wofür auch das Verhalten des Silbersalzes gegen Benzoylchlorid spricht. Das *Silbersalz* wird am zweckmäſsigsten dargestellt, indem man eine concentrirte wässerige Lösung von Glycocoll mit Silberoxyd eine Zeit lang bis nahe zum Sieden erhitzt, abfiltrirt, das Filtrat im Dunkeln abkühlt, die von den ausgeschiedenen Kryställchen von Glycocollsilber abgegossene Flüssigkeit wiederum mit Silberoxyd behandelt und dieses Verfahren unter Beibehaltung eines

(1) J. pr. Chem. [2] **26**, 145. — (2) JB. f. 1881, 769. — (3) Dessaignes, JB. f. 1852, 528. — (4) Curtius folgert diese Formel daraus, daſs durch Natriumcarbonat $^2/_3$ des im neutralen Salze enthaltenen Zinkoxyds ausgeschieden werden, es müſste aber nach derselben nur $^1/_2$ ausgeschieden werden. *S.*

möglichst gleichen Volumens Flüssigkeit so oft wiederholt, bis auf 100 g Glycocoll 76 g Silberoxyd verbraucht resp. zu Silber, das sich als metallischer Spiegel ausscheidet, reducirt sind (1). Die Krystalle werden dann bei 70° getrocknet. Das Salz bildet wasserfreie kleine durchsichtige klinobasische Krystalle, oder auch bis 8 mm lange Täfelchen, die am Lichte schnell grau werden; es reagirt stark alkalisch und zersetzt sich, wenn trocken, erst über 100°. — Reines Glycocoll hat das spec. Gewicht 1,1607; es bräunt sich im Schmelzröhrchen erst bei 228° und schmilzt bei 232 bis 236° unter Gasentwickelung und Purpurfärbung. Die Krystallform des Glycocolls wird ebenfalls beschrieben, auch die Veränderungen besprochen, welche im Habitus der Krystalle durch geringe Beimengungen anorganischer Körper hervorgebracht werden (anscheinend rhomboëdrische Form durch Natrium- oder Thalliumoxydulhydrat, langprismatische durch Barythydrat oder -carbonat). — Die Wechselwirkung zwischen Glycocollsilber und Benzoylchlorid wird am besten unter Benzol vollzogen. Hippursäure bildet sich vorwiegend, wenn 1 Mol. Glycocoll mit Benzol übergossen, dazu allmählich 1 Mol. Benzoylchlorid getropft und einige Stunden bis zur beginnenden Salzsäureentwickelung erwärmt wird; die beiden anderen Säuren entstehen hauptsächlich, Hippursäure nur in geringer Menge, wenn das Glycocollsilber zunächst mit $^1/_2$ Mol. Benzoylchlorid übergossen, dann Benzol hinzugefügt und erst nach beendigter Reaction die zweite Hälfte des Benzoylchlorids zugesetzt wird, worauf wieder bis zum Auftreten von Chlorwasserstoff erwärmt wird. Die Bildung der β-Säure oder des Hippurylglycocolls wird so erklärt, daſs die zuerst entstandene Hippursäure sich mit der zweiten Hälfte Benzoylchlorid in Benzoësäure und Hippurylchlorid umsetzt, welches dann mit dem noch unveränderten Glycocollsilber Hippurylglycocoll und Chlorsilber bildet. Das Reactionsproduct wird durch Abdampfen

(1) Aus den Mutterlaugen gewinnt man nach Ausfällung des gelösten Silbers durch Schwefelwasserstoff fast 75 Proc. des unverändert gebliebenen Glycocolls zurück.

von Benzol, durch Auswaschen mit Aether von der Benzoësäure befreit, alsdann mit 30 procentigem Weingeist so lange gekocht, bis der Rückstand aus reinem Chlorsilber besteht, der Auszug stark eingedampft, mit Natron neutralisirt und nach dem Concentriren und Abkühlen mit Salzsäure angesäuert. Das ausgeschiedene Säuregemisch wird in kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gelöst, worauf es sich aus der concentrirten Lösung in weifsen Kugeln ausscheidet. Aus demselben kann die Hippursäure durch lange fortgesetztes Kochen mit Chloroform, welches die β- und γ-Säure ungelöst läfst, ausgezogen werden. Handelt es sich mehr um die Gewinnung der beiden letzteren, so wird das Gemisch besser mit heifsem absolutem Alkohol extrahirt, in welchem die γ-Säure fast unlöslich ist, während β-Säure und α-Säure (Hippursäure) sich ziemlich leicht lösen. Die γ-Säure ist durch wiederholte Behandlung mit Alkohol leicht zu reinigen, dagegen gelingt die Trennung der α- und β-Säure nicht vollständig; man entfernt zuerst die gröfste Menge der α-Säure durch Chloroform und krystallisirt den Rückstand entweder 20- bis 30 mal aus 30 procentigem Weingeist um, oder zieht ihn fractionirt mit absolutem Alkohol aus. Das erste Drittel enthält α- und β-Säure, das zweite fast reine β-Säure, das letzte β-Säure mit Resten der γ-Säure (1). — Die *Hippurylamidoessigsäure* (Hippurylglycocoll), $C_{11}H_{12}N_2O_4$, ist ihren äufseren Eigenschaften nach schon beschrieben. Sie ist in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff in der Kälte ganz unlöslich, in der Siedehitze sehr wenig löslich. 30 procentiger Alkohol löst sie in der Hitze leicht und auch in der Kälte bedeutend reichlicher als Wasser. Kalter absoluter Alkohol löst sie schwierig, heifser leichter (Trennung von der γ-Säure). Durch Wasser wird die Säure selbst bei 180° nicht verändert, durch vorsichtiges Erwärmen mit verdünnten Säuren

(1) 800 g Glycocollsilber gaben 95 g N-haltige Säuren, aus welchen 85 g β-, 15 g reine γ- und etwa eben so viel Hippursäure isolirt wurden; der Rest gab keine reinen Producte mehr. Der ätherische Auszug enthielt 97 g Benzoësäure, 7,5 g Hippursäure und 3 g eines Gemisches beider.

oder Erhitzen mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure auf 150° in Hippursäure und Glycocoll gespalten. Die Hippurylamidoessigsäure ist eine starke einbasische Säure, sie zersetzt die Carbonate und bildet gut krystallisirende neutrale Salze. Das *Silbersalz*, $C_{11}H_{11}N_2O_4Ag$, wird als ein weifser Niederschlag erhalten, der sich bei sehr starker Vergröfserung in concentrisch gruppirte Nädelchen auflöst. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, aus kochendem läfst es sich umkrystallisiren. In trockenem Zustand wird es durch Licht und Erwärmen auf 105° nicht verändert. Das *Thalliumsalz*, $C_{11}H_{11}N_2O_4Tl$, krystallisirt aus kaltem Wasser, in dem es ziemlich leicht löslich ist, in kleinen, meist sechsseitigen Täfelchen und ist auch in heifsem Alkohol leicht löslich. Das *Baryumsalz*, $(C_{11}H_{11}N_2O_4)_2Ba . 5H_2O$, krystallisirt in quadratischen Blättchen, die sich schon in kaltem Wasser leicht, viel schwieriger in Alkohol lösen. Das *Kupfersalz*, $(C_{11}H_{11}N_2O_4)_2Cu . 3^1/_2 H_2O$, wird als ein hellblauer Niederschlag erhalten, der sich in kochendem Wasser löst und daraus in kleinen dunkelblauen, rhombischen Prismen krystallisirt. In kaltem Wasser ist es unlöslich, auch in kochendem nur schwierig. Bei 110° wird es unter Entwässerung grün. Das *Zinksalz*, $(C_{11}H_{11}N_2O_4)Zn . 1^1/_2 H_2O$, ist in heifsem Wasser sehr leicht, in kaltem ziemlich löslich und krystallisirt daraus in kleinen, drusenförmig gruppirten Kryställchen. Der *Aethyläther*, $C_{11}H_{11}N_2O_4(C_2H_5)$, aus der Säure durch Behandlung mit Alkohol und Chlorwasserstoff, oder besser aus dem Silbersalz durch Jodäthyl dargestellt, krystallisirt aus Aether in durchsichtigen Täfelchen, aus warmem Wasser in langen weifsen Nadeln. Er schmilzt bei 117°. In Aether ist er nur wenig löslich, sehr leicht in heifsem, ziemlich in kaltem Wasser. Beim Erwärmen mit wässerigem Ammoniak tritt eine heftige Reaction ein; beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt *Hippurylglycocollamid*, $C_{11}H_{11}N_2O_3 . NH_2$, in durchsichtigen, wahrscheinlich triklinen Blättern vom Schmelzpunkt 202°, die sich schwer in Aether und kaltem Wasser, leichter in heifsem Wasser und Alkohol lösen. Dasselbe verbindet sich mit *Salzsäure* zu einem Salze, das beim Verdunsten im Vacuum in viereckigen Blättchen hinter-

bleibt und durch Wasser sofort zersetzt wird; ein Platindoppelsalz scheint es nicht zu bilden. — Durch Behandlung von Hippurylglycocoll mit Chlor in alkalischer Lösung wurde statt der erwarteten Hippurylglycolsäure Monochlorbenzoësäure erhalten. — Die dritte (γ-) Säure, $C_{10}H_{12}N_3O_4$, ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, am leichtesten noch in siedendem 30 procentigem Weingeist. Sie entwickelt beim Kochen mit concentrirten Alkalien Ammoniak, giebt mit Fehling'scher Lösung eine purpurviolette Färbung („Biuretreaction"), mit Phenol und unterchlorigs. Natron eine dunkelblaugrüne (während Hippurylglycocoll hierdurch kaum grünlichgelb, Hippursäure gar nicht gefärbt wird). Salze scheint sie nicht zu bilden. Beim Erhitzen mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure auf 145 bis 150° liefert sie Hippursäure, mit concentrirter Salzsäure 1 Mol. Benzoësäure und Glycocoll, in beiden Fällen entsteht aufserdem ein stickstoffhaltiger, bisher *nicht* krystallisirt erhaltener Körper, der mit Alkalien Ammoniak entwickelt und in naher Beziehung zum Harnstoff zu stehen scheint. Die γ-Säure ist jedenfalls verschieden von der um 1 At. H weniger enthaltenden Uramidohippursäure. — Am Schlufs sind die Reactionen der drei aus Benzoylchlorid und Glycocollsilber entstehenden Säuren tabellarisch zusammengestellt.

J. Traube (1) hat die *m-Uramidobenzoësäure* mit Rücksicht auf die Abweichungen in den Angaben von Griefs (2) und Menschutkin (3) untersucht. Zur Darstellung eignet sich am besten die Methode von Menschutkin, d. h. Einwirkung von Kaliumpermanganat auf eine wässerige Lösung von salzs. m-Amidobenzoësäure, weit weniger die von Griefs, weil beim Schmelzen von Harnstoff mit Amidobenzoësäure noch andere Körper, besonders Harnstoffdibenzoësäure (s. unten) entstehen. Beide Methoden, sowie die Zersetzung der m-Cyanamidobenzoësäure (4) liefern ein und dieselbe Säure, welche

(1) Ber. 1882, 2122. — (2) JB. f. 1869, 653; f. 1870, 797; f. 1871, 751; f. 1872, 725 ff.; f. 1874, 807; f. 1875, 665. — (3) JB. f. 1868, 707; f. 1869, 655. — (4) Dieser JB. S. 801.

1 Mol. bei 115° entweichendes Krystallwasser enthält. Das *Baryumsalz* wurde übereinstimmend mit Menschutkin amorph befunden, das *Bleisalz* löst sich beim Erhitzen mit Wasser nur zum kleinen Theil (der gröfsere geht in eine plastische Masse über), das *Silbersalz* ist ein amorpher weifser Niederschlag, welcher bald braun und krystallinisch wird. Beim Erhitzen der Uramidobenzoësäure für sich wurde niemals der *Oxybenzoylharnstoff* von Menschutkin, sondern nur die von Griefs als *Carboxamidobenzoësäure* beschriebene, durch ihr Baryumsalz charakterisirte *Harnstoffdibenzoësäure* erhalten. Dieselbe entsteht auch beim Erhitzen gleicher Moleküle Uramidobenzoësäure und Amidobenzoësäure auf 175° [NH_2-CO-NHC_6H_4COOH + $NH_2C_6H_4COOH$ = CO(-NH-$C_6H_4COOH)_2$ + NH_3], sowie beim Schmelzen von 1 Mol. Harnstoff mit 2 Mol. Amidobenzoësäure [$CO(NH_2)_2$ + 2 NH_2-C_6H_4-COOH = $CO(NHC_6H_4COOH)_2$ + 2 NH_3] bei 130°; letztere Methode empfiehlt sich zu ihrer Darstellung.

H. Lajoux und A. Grandval (1) haben die *Quecksilbersalze der Salicylsäure* untersucht. 1. *Quecksilberoxydsalze.* Das *neutrale (basische) Salz*, C_6H_4(-CO_2-OHg-), wird als weifser amorpher Niederschlag erhalten durch Zusatz von *normalem* salicyls. Natron zu einer heifsen Sublimatlösung und Erkalten; seine Menge ist jedoch gering, da es in Chlornatriumlösung löslich ist. Gelbes Quecksilberoxyd wird von kochender wässeriger Lösung von Salicylsäure erst bei Anwendung von 2 Mol. der letzteren auf 1 Mol. Oxyd vollständig aufgenommen; die so erhaltene weifse Masse scheidet sich jedoch allmählich in zwei Schichten, eine obere, aus Salicylsäurekrystallen bestehend, und eine untere sehr dicke und amorphe des basischen Salicylates. Letzteres wird durch Waschen der ganzen Masse mit kochendem Wasser und Aether rein erhalten. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, löslich in Lösungen von Chlornatrium, Jodkalium und Cyankalium. Das Quecksilber ist in diesem Salze durch die gewöhnlichen Reactionen nicht nachzuweisen,

(1) Pharm. J. Trans. [3] **12**, 763 aus Journ. de Pharm. [5] **5**, 39.

sondern erst nach dem Erhitzen mit Schwefelsäure; nur in der Cyankaliumlösung ist es durch Schwefelwasserstoff erkennbar. Das *normale Salz*, $(C_6H_4OHCO_2)_2Hg$, wird durch Fällung einer überschüssigen verdünnten Lösung von salicyls. Natron mit einer verdünnten Mercurinitratlösung als weifser Niederschlag erhalten, der längere Zeit auszuwaschen ist. 2. *Quecksilberoxydulsalze.* Das *normale Salz* wird durch Fällung überschüssigen salicyls. Natrons mit einer möglichst schwach sauren Lösung von Mercuronitrat gewonnen und kann ohne Zersetzung mit siedendem Wasser ausgewaschen werden. Durch Behandlung mit grofsen Mengen Aether wird ihm die Hälfte der Salicylsäure entzogen, unter Zurücklassung des *neutralen (basischen) Salzes.* Letzteres hat nach dem Trocknen bei 100° eine leicht grünlichgraue Farbe.

A. Klepl (1) machte eine vorläufige Mittheilung über zwei *Anhydride der Paraoxybenzoësäure.* Destillirt man p-Oxybenzoësäure bis der Rückstand fest wird, so zerfällt nur etwa die Hälfte in Phenol und Kohlensäure; der Rückstand enthält neben kleinen Mengen einer Verbindung $C_{13}H_{10}O_3$ zwei Anhydride, welche durch Kochen mit absolutem Alkohol von einander getrennt werden. Das darin unlösliche ist das Hauptproduct $^1/_3$ der Säure). Es ist ein weifses amorphes Pulver, unschmelzbar und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, von der Formel $n\,C_7H_4O_2$. Concentrirte Schwefelsäure löst es beim Erwärmen zu p-Oxybenzoësulfosäure, concentrirte Kalilauge führt es erst bei anhaltendem Kochen in p-Oxybenzoësäure zurück. Das in Alkohol lösliche Anhydrid scheidet sich beim Abkühlen als weifses, kaum mikrokrystallinisches Pulver ab, das gegen 275° schmilzt. Es wird schon durch verdünntes Alkali in p-Oxybenzoësäure verwandelt, sowie beim Aetherificiren in deren Aether. Mit Essigsäureanhydrid giebt es eine *Acetylverbindung* in Form kleiner, bei 230° schmelzender Nadeln. Die Analysen dieses Anhydrids führen zur Formel $C_{21}H_{14}O_7$ (= $3\,C_7H_6O_3 - 2\,H_2O$), für die Acetylverbindung zu $C_{21}H_{13}O_7{-}C_2H_3O$.

(1) J. pr. Chem. [2] 25, 525.

G. Goldschmiedt und J. Herzig (1) haben das Verhalten des *Calciumsalzes* der *Anissäure, o-, m-* und *p-Oxybenzoësäure* bei der trockenen Destillation untersucht. Das Destillat des *aniss. Kalks* besteht zu etwa $^2/_3$ aus Anisol, der Rest aus ungefähr gleichen Theilen Phenol und Anissäuremethyläther (dessen Bildung durch die Gleichung $[C_6H_4(OCH_3)COO]_2Ca = C_6H_4(O)COOCa + C_6H_4(OCH_3)COOCH_3$ erklärt wird); der Rückstand enthält wesentlich kohlens., salicyls. und α-oxyisophtals. Kalk. *Paraoxybenzoës. Kalk* gab als Destillat Phenol mit geringen Spuren eines in Alkalien nicht löslichen Körpers (Diphenylenoxyd ?), der Rückstand enthielt dieselben Substanzen wie bei der Anissäure. *Salicyls. Kalk* (2) gab als Destillat Phenol nebst etwas Diphenylenoxyd, im Rückstand war nur Salicylsäure nachzuweisen. *Oxybenzoës. Kalk* lieferte Phenol nebst Spuren eines Condensationsproductes und unveränderter Oxybenzoësäure; der Rückstand enthielt aufser letzterer auch Salicylsäure, α-Oxyisophtalsäure und, wie es scheint, auch Oxyphtalsäure. Das Kalksalz der Oxybenzoësäure verhält sich demnach verschieden von ihren Alkalisalzen (3), während bei den Isomeren Uebereinstimmung stattfindet.

S. Scichilone (4) stellte durch 9- bis 10stündiges Erhitzen der Methyl- oder Aethyläther der drei Oxybenzoësäuren mit Jodallyl und Kalihydrat auf 120° die resp. Aether der *Allyloxybenzoësäuren*, $C_6H_4(OC_3H_5)COOH$, und diese selbst durch Verseifung der Aether dar. *Allylsalicylsäuremethyläther* ist ein angenehm riechendes Oel vom Siedepunkte 245°. Die freie *Allylsalicylsäure* scheidet sich aus Alkohol stets als ein Oel, aus sehr verdünntem Alkohol in langen durchsichtigen Nadeln aus. Sie schmilzt bei 113°, löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, wenig in Wasser; die Lösung wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. Das *Silber-*

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **85**, 253; Monatsh. f. Chem. **3**, 126. — (2) Ost, JB. f. 1875, 559; f. 1876, 590. — (3) Kupferberg, JB. f. 1877, 751. — (4) Gazz. chim. ital. **12**, 449.

salz, $C_{10}H_9O_3Ag$, ist ein weifser krystallinischer Niederschlag. *Allyl-p-oxybenzoësäureäthyläther* bildet durchsichtige, bei 109° schmelzende, bei 260° siedende Nadeln, die freie Säure durchsichtige Blättchen, welche bei 123° schmelzen und sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, ein wenig in Wasser lösen. *Allyl-m-oxybenzoësäureäthyläther* siedet bei 283 bis 285° und erstarrt beim Stehen zu einer Krystallmasse, welche jedoch nicht von dem anhängenden Oel befreit werden konnte. Die freie Säure bildet farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 148°, die sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in Wasser lösen.

A. K. Miller (1) hat bei einer erneuten (2) Untersuchung des durch Einwirkung von *Jod* auf *Salicylsäure* (in kochender alkoholischer Lösung) entstehenden Productes gefunden, dafs dasselbe aus zwei isomeren *Monojodsalicylsäuren* besteht, welche sich nur schwierig — durch systematische Krystallisation aus Wasser — von einander trennen lassen. Die schwerer lösliche p-Jodsalicylsäure, $C_6H_3(COOH)_{[1]}(OH)_{[2]}J_{[5]}$, ist identisch mit der Jodsalicylsäure von Goldberg (3). Sie schmilzt bei 197°, krystallisirt in langen glänzenden Nadeln und giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Ihr *Baryumsalz* bildet warzige Aggregate mit 4 Mol. Krystallwasser; das wasserfreie löst sich in 120 bis 125 Thln. Wasser von 8°. Mit Kalihydrat geschmolzen liefert sie die ebenfalls von Goldberg erwähnte *Hydrochinoncarbonsäure* (4), welche aus Wasser in farblosen Nadeln krystallisirt und bei 200° schmilzt. Die wässerige Lösung derselben giebt mit Bleiacetat keine Fällung, mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, welche durch Soda roth und durch überschüssige Soda zerstört wird. Das *Baryumsalz* krystallisirt in rosettenartigen Gruppen und löst sich in nur 2,5 Thln. Wasser. Bei 215° zerfällt die Säure in Hydrochinon und Kohlensäure. Die leichter lösliche *o-Jodsalicylsäure*, $C_6H_3(COOH)_{[1]}$

(1) Chem. Soc. J. **41**, 398. — (2) Vgl. Lautemann, JB. f. 1861, 397; Liechti, JB. f. 1870, 692, 696; Demole, JB. f. 1874, 641. — (3) JB. f. 1879, 679 f. — (4) Vgl. JB. f. 1875, 576 (Oxysalicylsäure).

$(OH)_{[2]}J_{[3]}$, scheidet sich aus ihrer heifsen wässerigen Lösung gewöhnlich in undeutlich krystallinischen Massen, bei langsamer Kühlung aber in wohlausgebildeten Nadeln ab, welche bei 198° schmelzen und mit Eisenchlorid ebenfalls eine violette Färbung geben. Ihr *Baryumsalz* bildet concentrisch gruppirte Nadeln mit $3^1/_2$ Mol. Wasser und löst sich in 190 Thln. Wasser von 8°. Mit Kalihydrat geschmolzen giebt sie eine neue, bei 204° schmelzende *Dioxybenzoësäure* (Brenzcatechincarbonsäure), welche aus Wasser entweder in wasserfreien Warzen, oder in gut ausgebildeten Nadeln mit 2 Mol. H_2O krystallisirt. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid ebenfalls blau gefärbt; die Färbung wird durch Soda in violettroth verändert, aber durch einen Ueberschufs nicht zerstört. Ihr *Baryumsalz* krystallisirt mit 5 Mol. Wasser in kleinen Prismen, welche bei 18° 95 bis 100 Thle. Wasser zur Lösung bedürfen. Mit Bimssteinpulver erhitzt zerfällt sie oberhalb 160° in Kohlensäure und Brenzcatechin, woraus sich ihre Constitutionsformel $C_6H_3(COOH)_{[1]}(OH)_{[2]}(OH)_{[3]}$ ergiebt (1). Ebendieselbe Dioxybenzoësäure wurde in kleinen Mengen neben gröfseren von Protocatechusäure durch Erhitzen von *Brenzcatechin* mit Wasser und kohlens. Ammoniak auf 130 bis 140° erhalten (2). Auch diese Bildungsweise führt zu derselben Formel. Die neue Dioxybenzoësäure ist die bisher unbekannt gewesene sechste der theoretisch ableitbaren Säuren. Miller stellt die Bildungsweisen und Eigenschaften der isomeren Dioxybenzoësäuren in nachstehender Tabelle zusammen :

(1) Das gleichzeitige Auftreten der beiden isomeren Jodsalicylsäuren erklärt die früheren Beobachtungen von Lautemann u. s. w. (S. 911, Anm. 2). — (2) Nach der Methode von Senhofer und Brunner, JB. f. 1880, 885.

Formel; CO_2H in 1	1, 2, 3.	1, 2, 4.	1, 2, 5.	1, 2, 6.	1, 3, 4.	1, 3, 5.
Name	Brenzcatechin-o-carbonsäure	α-Dioxybenzoësäure	Hydrochinoncarbonsäure	β-Dioxybenzoësäure	Protocatechusäure	Symmetrische Dioxybenzoësäure
Dargestellt von-aus	Miller aus Brenzcatechin und Ammoniumcarbonat; aus o-Jodsalicylsäure (dieser Artikel)	Brunner u. Senhofer (1) aus Resorcin und Ammoniumcarbonat; Ascher (2) aus p-Kresolsulfosäure; Blomstrand (3) aus Toluoldisulfosäure; Tiemann u. Parrisius (4) aus Umbelliferon.	Liechti (5), Demole (6), Goldberg (7), Miller aus p-Jodsalicylsäure; Rakowski und Leppert (8) aus Bromsalicylsäure; Senhofer und Sarley (9) aus Hydrochinon und Kaliumhydrocarbonat.	Senhofer und Brunner (1) aus Resorcin und Ammoniumcarbonat.	Barth (10) aus Bromanissäure; aus Jod-p-oxybenzoësäure; Malin (11) aus Sulfanissäure; Miller aus Brenzcatechin und Ammoniumcarbonat.	Barth und Senhofer (12) aus Disulfobenzoësäure.
Form und Wassergehalt	Wasserfreie Warzen oder Nadeln mit 2 H_2O.	Nadeln oder Tafeln mit $^1/_2$, $1^1/_2$ oder 3 H_2O.	Wasserfreie Nadeln und Prismen.	Lange Nadeln mit 1 H_2O.	Nadeln oder Blätter mit 1 H_2O.	Prismen und Nadeln.
Schmelzpunkt	204° (unter Zersetzung).	194 bis 200° (unter Zersetzung) 204 bis 206° (Tiemann).	197° (Rakowski. Goldberg), 200° (Miller).	148 bis 167° (unter Zersetzung).	199°.	232 bis 233°.

(1) JB. f. 1880, 837. — (2) JB. f. 1871, 617. — (3) JB. f. 1872, 547. — (4) JB. f. 1880, 650. — (5), (6) und (7) a. a. O. — (8) JB. f. 1875, 577. — (9) JB. f. 1881, 777. — (10) JB. f. 1871, 619. — (11) JB. f. 1869, 568. — (12) JB. f. 1874, 644.

	1, 2, 3.	1, 2, 4.	1, 2, 5.	1, 2, 6.	1, 3, 4.	1, 3, 5.
Löslichkeit.	In kaltem Wasser mäfsig, leicht in heifsem, in Alko- und Aether.	Schwierig in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether.	Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.	Leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem.	Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether.	Mäfsig in kaltem, leicht in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether.
Reaction mit Eisenchlorid.	Tief blaue Färbung, durch Na_2CO_3 violettroth, auch bei Ueberschufs.	Rothe Färbung.	Tief blaue Färbung, durch Na_2CO_3 schmutzigroth, durch Ueberschufs davon zerstört.	In verdünnter Lösung violette, in concentrirter tief blaue Färbung.	Blaugrüne Färbung, durch Na_2CO_3 in roth verändert.	Keine Färbung.
Reaction mit Bleiacetat.	Flockiger Niederschlag.	Kein Niederschlag.	Kein Niederschlag.	Kein Niederschlag.	Flockiger Niederschlag.	Kein Niederschlag.
Baryumsalz	Schwer lösliche Prismen mit 5 H_2O.	Säulenförmige Krystalle mit 4 H_2O.	Rosettenförmig gruppirte Nadeln.	Kurze harte schwerlösliche Prismen mit 1 H_2O.	Krystallisirt mit 5 H_2O.	Warzenförmige Krystallgruppen mit 4 H_2O.
Trockene Destillation.	Zerfällt bei 160 bis 170° in CO_2 und Brenzcatechin.	Zerfällt bei 160 bis 165° in CO_2 und Resorcin.	Zerfällt in CO_2 und Hydrochinon.	Zerfällt von 185° ab in CO_2 und Resorcin.	Zerfällt in CO_2 und Brenzcatechin.	Zerfällt, mit Soda auf 350° erhitzt, in CO_2 und Resorcin.

E. Nölting und R. Bourcart (1) erwarteten durch Erhitzen (8 Stunden auf 140 bis 145°) von 1 Thl. *Protocatechusäure*, 2 Thln. Benzoësäure und 50 Thln. Schwefelsäure Alizarin zu erhalten, analog der Bildung von Anthragallol (2). Das durch Eingiefsen in Wasser, wiederholtes Lösen in Soda und Wiederausfällen durch Säure in sehr geringer Menge erhaltene Product (0,15 g aus 30 g Protocatechusäure) färbte zwar gebeizte Baumwolle ähnlich wie Alizarin, unterschied sich von demselben aber durch seine braune Farbe, die Farbe und das Spectrum seiner Lösungen. Es entsteht auch ohne Benzoësäure und besitzt nach seinen Reactionen grofse Aehnlichkeit mit dem Rufiopin (3).

Nach A. Lidow (4) ist *galluss. Aluminium* in kaltem Wasser löslicher, als in warmem und zwar lösen 100 Thle. Wasser bei

20°	40°	60°	80°	100°	
2,02	1,43	0,99	0,87	0,84	Theile.

H. Schiff (5) machte eine weitere (6) Mittheilung über die Einwirkung von *Phosphoroxychlorid* auf *aromatische Oxysäuren*. Puliti bestätigte die, unterhalb 50° fast ausschliefsliche, Bildung von *Tetra-p-oxybenzoïd*, $C_{28}H_{18}O_9$(= $4\,C_7H_6O_3$ — $3\,H_2O$) aus p-Oxybenzoësäure; es ist ein weifses, unlösliches, unschmelzbares Pulver, das mit Kali wieder p-Oxybenzoësäure liefert. Pellizzari erhielt aus m-Oxybenzoësäure bei 40 bis 50° zwei Verbindungen: *Di-m-oxybenzoïd*, $C_{14}H_{10}O_5$, in kochendem Weingeist löslich und bei 130 bis 135° schmelzend und *Octo-m-oxybenzoïd*, $C_{56}H_{34}O_{17}$, ein weifses amorphes, in Alkohol fast unlösliches, in Chloroform leicht lösliches Pulver vom Schmelzpunkt 160 bis 165°. Alle drei Anhydride reagiren neutral, geben keine Acetylverbindung, aber mit Ammoniak und Anilin die resp. Amide und Anilide. Genau wie Gallussäure

(1) Bull. soc. chim. [2] **37**, 394; Monit. scientif. [3] **12**, 471. — (2) Seuberlich, JB. f. 1877, 807. — (3) Liebermann und Chojnacki, JB. f. 1872, 572. — (4) Ber. 1882, 1462 aus Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1882, (1) 195. — (5) Ber. 1882, 2588. — (6) JB. f. 1874, 669.

verhält sich nach Schiff die *Protocatechusäure*. Kocht man eine wässerige Lösung derselben mit Arsensäure und versetzt sie nach dem Erkalten mit Aether, so entstehen drei Schichten, von denen die mittlere beim Eintrocknen *Diprotocatechusäure*, $C_{14}H_{10}O_7$, als hygroskopische glasartige Masse hinterläfst. Dieselbe ist in Wasser und Weingeist leicht löslich und zeigt sämmtliche Reactionen des Tannins, von dem sie sich aber durch die grüne Eisenreaction unterscheidet. Durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren geht sie in Protocatechusäure zurück. Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf eine ätherische Lösung von Protocatechusäure wird *Tetraprotocatechusäure*, $C_{28}H_{18}O_{13}$, als luftbeständige Masse erhalten, die sich in Wasser langsam, aber reichlich löst. Die Lösung zeigt ebenfalls alle Tanninreactionen; durch Eisenchlorid wird sie grün, durch Aetzalkalien hellroth gefärbt. Durch mehrstündiges Erhitzen mit trockener Arsensäure auf 160° wird Protocatechusäure in eine der Ellagsäure ähnliche *Katellagsäure* $C_{14}H_8O_7$ übergeführt; dieselbe entsteht auch durch gelindes Erwärmen von Protocatechusäureäther mit Sodalösung und Oxydation der Lösung an der Luft. Die aus Gerbsäure oder Gallussäure durch Ammoniak entstehende sogenannte Gallaminsäure ist nach Pons *Gallamid*. Er erhielt dasselbe in grofsen, fast farblosen Krystallen, $C_7H_7NO_4 . 1^1/_2 H_2O$. Es verbindet sich weder mit Alkalien noch mit Säuren, giebt mit Acetanhydrid ein Acetylderivat, beim Erwärmen mit Kalilauge Gallussäure und Ammoniak. Eine Lösung von Digallusssäure in Anilin erstarrt nach einigem Kochen beim Abkühlen zu einem Krystallbrei von *Gallanilid*.

S. Gabriel (1) hat Seine (2) Untersuchung über *Derivate* der *Phenylessigsäure* fortgesetzt. Das schon von Czumpelik (3) beschriebene *p-Amidobenzylcyanid* (Schmelzpunkt 43,5 bis 44,5°), über dessen Darstellung nähere Angaben gemacht werden, wurde zum Zweck der Nitrirung acetylirt. Wird es mit 5 Thln.

(1) Ber. 1882, 834, 1992. — (2) JB. f. 1881, 781. — (3) JB. f. 1870, 812.

Essigsäureanhydrid 20 Minuten lang gekocht und dazu 5 Vol. siedendes Wasser gesetzt, so scheidet sich beim Erkalten *Diacetyl-p-Amidobenzylcyanid*, $(COCH_3)_2N-C_6H_4-CH_2CN$, in glasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 152 bis 153° aus, die sich ziemlich leicht in Chloroform und siedendem Wasser, mäfsig in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, wenig in Alkohol und Aether lösen. Aus der Mutterlauge der Diacetylverbindung fällt durch Neutralisiren mit Alkali *Monacetyl-p-amidobenzylcyanid*, $(COCH_3)NH-C_6H_4-CH_2CN$, in feinen farblosen Nadeln aus, die bei 96 bis 97° schmelzen, sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, schwer in Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen. Die Monacetylverbindung entsteht überwiegend, wenn Amidobenzylcyanid mit nur 2 Thln. Essigsäureanhydrid 5 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt wird. Beide Verbindungen geben — die Di-verbindung nur langsamer — beim Eintragen in 8 bis 10 Thle. rothe rauchende Salpetersäure *m-Nitro-p-acetamidobenzylcyanid*, $C_6H_3(CH_2CN)_{[1]}(NO_2)_{[3]}(NHCOCH_3)_{[4]}$ (1). Dasselbe bildet, mit Thierkohle entfärbt, schwefelgelbe flache Nadeln, oder vier- bis sechseckige Plättchen vom Schmelzpunkt 112 bis 113°, leicht löslich in Benzol, Chloroform und heifsem Eisessig, mäfsig in Alkohol, Aether und siedendem Wasser, wenig in Schwefelkohlenstoff. Durch kurzes Kochen mit 10 Thln. concentrirter Salzsäure und Vermischen mit 4 Vol. siedendem Wasser wird daraus *p-Amido-m-nitrophenylessigsäure*, $C_6H_3(CH_2COOH)_{[1]}(NO_2)_{[3]}(NH_2)_{[4]}$, erhalten, welche sich beim Erkalten in orangegelben Platten und Nadeln vom Schmelzpunkt 143,5 bis 144,5° ausscheidet. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, siedendem Wasser und Ammoniak, mäfsig in Benzol und Chloroform, nicht in Schwefelkohlenstoff. Von der p-Amido-o-nitrophenylessigsäure (2) unterscheidet sie sich durch den Schmelzpunkt und durch die Unfähigkeit, mit Säuren beständige Salze zu bilden, es erübrigt also für dieselbe nur obige Constitutionsformel. Gegen Amyl-

(1) Bezüglich des Beweises für die Stellung der Nitrogruppe siehe weiter unten. — (2) JB. f. 1881, 782.

und Aethylnitrit verhält sie sich wie ihr Isomeres : schwach saure Lösungen werden durch das Nitrat tiefpurpurroth und geben unkrystallinische Abscheidungen, stark saure (auf 1 Thl. 18 Thle. Salzsäure von 1,13) mit Aether (25 Thle.), Alkohol (15 Thle.) und Amylnitrit (4 Thle.) versetzt, scheiden bald *Nitrosomethyl-m-nitro-p-diazobenzolchlorid,* $C_6H_3(CH_2NO)_{[1]}(NO_2)_{[3]}(NNCl)_{[4]}$, in rothen Platten und Nadeln aus, die beim Erhitzen explodiren. Durch Erwärmen derselben mit 40 Thln. Alkohol, Verdunsten und Auskochen des harzigen Rückstandes mit Wasser werden lange, flache, farblose, zu Gruppen vereinigte Nadeln von *Nitrosomethyl-m-nitrobenzol,* $C_6H_4(CH_2NO)_{[1]}(NO_2)_{[3]}$, erhalten. Dieses schmilzt bei 115 bis 118⁰, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Chloroform, wenig in Wasser und Schwefelkohlenstoff. Mit Schwefelsäure und der berechneten Menge Kaliumbichromat destillirt liefert es m-Nitrobenzaldehyd. — Obiges m-Nitro-p-acetamidobenzylcyanid läfst sich leicht in *m-Nitro-p-amidobenzylcyanid*, $C_6H_3(CH_2CN)_{[1]}(NO_2)_{[3]}(NH_2)_{[4]}$, überführen, indem man die siedende wässerige Lösung mit Normalkalilösung bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt: beim Erkalten scheidet sich ein bräunliches Krystallpulver ab, aus welchem durch Umkrystallisiren orangegelbe rhombische Plättchen vom Schmelzpunkt 117 bis 118⁰ erhalten werden. Sie lösen sich in Alkohol, Aether und Eisessig, weniger in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und kaltem Wasser. Durch Behandlung desselben in salpeters. Lösung mit salpetriger Säure wurde eine *Diazo(nitroso?)verbindung* von nicht ganz constanter Zusammensetzung erhalten, die sich gegen siedenden Alkohol beständig erwies und deshalb nicht weiter untersucht wurde. — Auf Zusatz einer wässerigen Lösung von 1 Mol. Brom zu einer heifsen wässerigen Lösung von 1 Mol. p-Acetamidobenzylcyanid scheiden sich bald Krystalle von *Bromacetamidobenzylcyanid,* $C_6H_3(CH_2CN)Br(NHCOCH_3)$, aus; aus Wasser krystallisirt es in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 127 bis 129⁰, die sich in kaltem Wasser schwer, sonst leicht lösen. Durch Eindampfen desselben mit 5 Thln. concentrirter Salzsäure wird ein nadelförmiges Chlorhydrat und aus diesem durch Ammoniak die

freie *Bromamidophenylessigsäure*, $C_6H_3(CH_2COOH)Br(NH_2)$, erhalten; dieselbe krystallisirt aus siedendem Wasser in farblosen Schüppchen vom Schmelzpunkt 135 bis 136°, ziemlich löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, schwer in Chloroform, nicht in Schwefelkohlenstoff. Dieselbe Säure wird auch aus p-Amidophenylessigsäure erhalten, indem man diese durch 5 Minuten währende Digestion mit $2^1/_2$ Thln. Acetanhydrid bei 100° acetylirt, die *p-Acetamidophenylessigsäure* (kurze dicke Kryställchen vom Schmelzpunkt 168 bis 170°) in heifser wässeriger Lösung bromirt und die entstandene *Brom-p-acetamidophenylessigsäure* (concentrisch gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 164 bis 165°) mit Salzsäure, dann mit Ammoniak behandelt. Durch Zersetzung der Bromamidophenylessigsäure in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Aethylnitrit in der Wärme werden nur sehr geringe Mengen einer *Bromphenylessigsäure*, $C_6H_4Br(CH_2COOH)$, in seideglänzenden Nadeln gewonnen, welche nach ihrem Schmelzpunkt (100 bis 100,5°) von der o- und p-Bromphenylessigsäure (1) verschieden zu sein scheint. Auch die Bildungsweise der Brom-p-amidophenylessigsäure spricht dafür, dafs das Brom in obigen Verbindungen die m-Stellung zur kohlenstoffhaltigen Seitenkette einnimmt. Es tritt also, wenn statt der Nitrogruppe ein Bromatom im Säuremolekül vorhanden ist, bei der Diazotirung *keine* Nitrosogruppe ein. Dagegen geben solche Derivate der p-Amidophenylessigsäure, welche aufser dem Brom noch eine Nitrogruppe enthalten, wieder Nitrosodiazoverbindungen, wie aus dem Folgenden hervorgeht. *p-Acetamido-m-brom-m-nitrobenzylcyanid*, $C_6H_2(CH_2CN)_{[1]}(NO_2)_{[3]}(NHCOCH_3)_{[4]}Br_{[5]}$, wurde dargestellt (2) durch Eintragen von Bromacetamidobenzylcyanid (Schmelzpunkt 127 bis 129°) in 5 Thle. rothe rauchende Salpetersäure unter Kühlung und Eingiefsen der 10 Minuten gestandenen Lösung in 8 bis

(1) JB. f. 1877, 536; f. 1880, 481; daselbst (S. 482) ist auch schon die m-Säure beschrieben. — (2) Der Versuch, die Substanz durch Bromiren von m-Nitro-p-acetamidobenzylcyanid in heifsem Wasser zu gewinnen, zeigte, dafs hierbei keine Reaction eintritt.

10 Vol. Wasser. Die Fällung, welche einen Farbenwechsel zeigt, wird mit Wasser ausgekocht; beim Erkalten scheidet sich der neue Körper in feinen gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 190 bis 191° ab, die sich nur wenig in kaltem Wasser, Chloroform und Benzol, leichter in Alkohol und Eisessig, kaum in Aether und Schwefelkohlenstoff lösen. Durch kurzes Kochen mit 50 Thln. Salzsäure und Eingiefsen in Wasser wird er in *p-Amido-m-nitro-m-bromphenylessigsäure*, $C_6H_2(CH_2COOH)_{[1]}(NO_2)_{[3]}(NH_2)_{[4]}Br_{[5]}$, übergeführt. Diese krystallisirt aus heifsem Wasser oder verdünntem Alkohol in langen goldgelben Nadeln, welche bei 190 bis 192° schmelzen und sich leicht in heifsem Alkohol, ziemlich leicht in Aether und Eisessig lösen. Dafs die Nitrogruppe in der m-Stellung zu CH_2COOH steht, wurde daraus erschlossen, dafs bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure kein inneres Anhydrid entsteht, wie aus der o-Nitro-p-amidophenylessigsäure (1), sondern die entsprechende *p-m-Diamido-m-bromphenylessigsäure*, $C_6H_2(CH_2COOH)_{[1]}(NH_2)_{[3]}(NH_2)_{[4]}Br_{[5]}$. Die mit Schwefelwasserstoff entzinnte Lösung darf nicht eingedampft werden; sie wird ammoniakalisch gemacht, dann mit Essigsäure schwach angesäuert, worauf sich die Diamidosäure als Krystallpulver abscheidet. Aus siedendem Wasser krystallisirt sie in farblosen Nadeln, die bei 195 bis 200° zu einer schwarzen Masse schmelzen. Analog verhält sich auch die (oben beschriebene) m-Nitro-p-amidophenylessigsäure bei der Reduction : sie liefert kein Anhydrid, sondern *p-m-Diamidophenylessigsäure*, $C_6H_3(CH_2COOH)_{[1]}(NH_2)_{[3]}(NH_2)_{[4]} . H_2O$, die aus siedendem Wasser in harten, glasglänzenden, flächenreichen Krystallen erhalten wird. Bei 100° werden dieselben wasserfrei und trübe. In Alkohol, selbst heifsem, löst sich die Säure schwer, gar nicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Löst man die obige Amidonitrobromphenylessigsäure in je 12 Thln. Alkohol und Aether, fügt 4 Thle. Amylnitrit und darauf 12 Thle. concentrirte Salzsäure zu, so scheiden sich aus der rothbraunen Lösung alsbald unter Kohlensäure-

(1) JB. f. 1881, 785.

entwickelung goldglänzende Krystallflitter aus, welche beim Erhitzen heftig explodiren und sich in Wasser mit gelblicher Farbe lösen. Dieselben besitzen keine constante Zusammensetzung, enthalten aber, wie aus ihrer Zersetzung durch Alkohol hervorgeht, *Nitrosodiazoverbindungen*. Hierbei wird ein alkalilösliches und ein alkaliunlösliches Zersetzungsproduct erhalten; ersteres besteht aus einem Gemisch von *Dihalogennitrosomethylbenzolen*, $C_7H_5X_2NO = C_6H_3X_2(CH_2NO)$, worin X theils Chlor, theils Brom, vorwiegend jedoch Chlor bezeichnet, letzteres aus einem analogen Gemisch von *Dihalogenbenzaldehyden*, $C_6H_3X_2$ (CHO), welche nach der Perkin'schen Reaction ein Gemisch von *Dihalogenzimmtsäuren* lieferten. Die Entstehung dieser Körper wird dadurch erklärt, dafs bei der Diazotirung gleichzeitig die Nitrogruppe vollständig und das Brom zum Theil durch Chlor ersetzt werden. Die Bildung der Benzaldehyde ist früher (1) beobachteten Zersetzungen conform.

F. Tiemann und K. Piest (2) haben die *Phenylanilidoessigsäure* untersucht. Das *Nitril* derselben wird durch zweistündiges Erwärmen gleicher Moleküle Benzaldehydcyanhydrin (3) und Anilin auf 100° erhalten [C_6H_5-CH(OH)-CN + $NH_2C_6H_5$ = C_6H_5-CH(NH-C_6H_5)-CN + H_2O] und durch Zusatz von Wasser als röthliche Krystallmasse abgeschieden. Es krystallisirt aus Alkohol in Prismen, aus verdünntem in feinen weifsen Nadeln, schmilzt bei 85°, ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in siedendem Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Das Nitril ist schon von C. O. Cech (4) aus *Benzylidenanilid*, C_6H_5-CH(NC_6H_5) (dessen Schmelzpunkt zu 48 bis 49° berichtigt wird) und Blausäure erhalten worden und wird auf diesem Wege auch leicht gewonnen. Dieses Nitril wird schwierig „verseift". Zur Darstellung des *Amids*, C_6H_5-CH(NHC_6H_5) $CONH_2$, wird es mit 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure übergossen und nach zwei Tagen eventuell gelinde erwärmt, bis alles Nitril gelöst ist, jedoch ohne dafs Färbung eintritt; man

(1) JB. f. 1881, 783. — (2) Ber. 1882, 2028. — (3) JB. f. 1881, 792. — (4) JB. f. 1878, 476.

giefst dann in Wasser, neutralisirt mit Ammoniak, wäscht den entstandenen Niederschlag aus und krystallisirt ihn aus kochendem Wasser. Es bildet seideglänzende Blättchen, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser, kaum in Ligroïn. Es löst sich in concentrirten Säuren leicht und wird durch Ammoniak wieder gefällt. *Phenylanilidoessigsäure*, $C_6H_5CH(NHC_6H_5)COOH$, wird erhalten, indem man das Amid mehrere Stunden mit verdünnter Salzsäure erhitzt, bis es klar gelöst ist, dann concentrirt und mit Ammoniak neutralisirt; der entstandene Niederschlag wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Säure löst sich leicht in Alkohol, sehr wenig in Wasser, Aether und Benzol, nicht in Ligroïn und sublimirt bei 173 bis 175° in feinen Nadeln. Sie bildet mit Säuren und Basen Salze, erstere sind sehr unbeständig. Mit der Lösung des Ammoniaksalzes giebt Silbernitrat einen weifsen, Kupfersulfat einen grünen, Zinksulfat einen weifsen krystallinischen, Bleiacetat einen weifsen amorphen Niederschlag. Bei raschem Erhitzen giebt die Säure u. A. kleine Mengen (5 Proc.) *Benzylphenylamin*, $C_6H_5(C_7H_7)HN$. — Auf Zusatz von Brom zu einer alkoholischen Lösung des Phenylanilidoëssigsäurenitrils bis zur deutlichen Färbung, dann von Wasser scheidet sich *Phenyl-α-dibromanilidoëssigsäurenitril*, $C_6H_5 . CH(NHC_6H_3Br_2)CN$, als ein bald erstarrendes Oel ab. Aus benzolhaltigem Alkohol krystallisirt bildet es bei 92° schmelzende Rhomboëder, welche in Alkohol, Aether und Benzol löslich, in Ligroïn wenig, in Wasser nicht löslich sind. Durch Erwärmen mit Schwefelsäure wird es in Benzaldehyd und bei 79° schmelzendes α-Dibromanilin $C_6H_3(NH_2)_{[1]}Br_{[2]}Br_{[4]}$ gespalten. — Schwefelwasserstoff wirkt in alkoholischer Lösung bei 100° nicht auf das Phenylanilidoëssigsäurenitril ein; mit einer gesättigten alkoholischen Schwefelammoniumlösung 5 bis 6 Stunden auf 140 bis 150° erhitzt giebt es zarte farblose, bei 114° schmelzende Krystalle. Mit 1 Thl. Schwefel eine Stunde auf der Schmelztemperatur der letzteren erhalten, geht es unter Entwickelung von Blausäure und Salzsäure in *Benzenyl-o-amidophenylmercaptan* (1) über

(1) A. W. Hofmann, JB. f. 1879, 445.

($C_{14}H_{12}N_2 + 2S = C_{13}H_9NS + H_2S + HCN$), welches der Schmelze durch kochende Salzsäure entzogen wird.

J. Lewkowitsch (1) ist es gelungen, aus der synthetischen *inactiven Mandelsäure rechtsdrehende* dadurch zu erhalten, dafs er in ihrer Lösung verschiedene Pilze — *Bacterium termo, Aspergillus Mucor, Penicillium glaucum* — vegetiren liefs. Er erklärt die Bildung der rechtsdrehenden Säure dadurch, dafs die inactive Säure aus rechts- und linksdrehender besteht und dafs von den Organismen, wie bei der Bildung von linksdrehender Weinsäure aus Traubensäure nach Pasteur (2), von rechtsdrehendem Amylalkohol aus inactivem nach Le Bel (3), gerade dasjenige active Isomere verzehrt wird, welches in der Natur sich bildet (die aus Amygdalin dargestellte Mandelsäure dreht links).

R. W. Mahon (4) stellte durch Kochen von *p-Oxy-m-toluylsäure*, $C_6H_3(OH)_{[1]}(CH_3)_{[3]}(COOH)_{[4]}$ (Schmelzpunkt 174,5°) (5), in Quantitäten von nicht über 1 g mit gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure bis zur vollständigen Lösung und sofortiges Verdünnen mit Wasser eine *Nitrooxytoluylsäure* dar. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in feinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 86 bis 87°, löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, wenig in Wasser. Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig. Das *Calciumsalz*, $[C_8H_6(NO_2)O_3]_2Ca \cdot 4H_2O$, bildet Aggregate goldgelber, in Wasser leicht löslicher Nadeln, das *Baryumsalz*, $[C_8H_6(NO_2)O_3]_2Ba \cdot 4H_2O$, Aggregate orangegelber, ebenfalls leicht löslicher Nadeln. Die wässerigen Lösungen beider Salze sind roth gefärbt. Das *Ammoniumsalz* bildet gelbe, das Natriumsalz orangefarbene Nadeln. Beim Erhitzen explodiren die Salze.

M. Kuhara (6) hat Seine (7) Versuche über *Phtalimid* auch an dem unten angegebenen Orte mitgetheilt.

(1) Ber. 1882, 1505. — (2) JB. f. 1860, 250. — (3) JB. f. 1878, 525; vgl. JB. f. 1879, 492; f. 1881, 512. — (4) Am. Chem. J. 4, 186. — (5) Tiemann und Schotten, JB. f. 1878, 575. — (6) Chem. News 46, 80. — (7) JB. f 1881, 800.

B. Beyer (1) hat einige *Derivate* der *Isophtalsäure* eingehend untersucht. Die *Nitroïsophtalsäure* von Fittig und Storrs (2) gehört der γ-Reihe an, da sie in die γ-Oxyisophtalsäure von Heine (3) und Lönnies (4) überführbar ist. γ-Nitroisophtalsäure krystallisirt mit $1^1/_2$ H_2O; die wasserfreie Säure löst sich bei 15° in 685, bei 16° in 585, bei 99° in 1,23 Thln. Wasser. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_3(NO_2)(CO_2K)_2 . 1^1/_2 H_2O$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen verfilzten Nadeln, löst sich äufserst leicht in Wasser, in 134 Thln. 80 procentigen Alkohols bei 15°. Das *Natriumsalz*, $C_8H_3NO_6Na_2 . H_2O$, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in büschelförmig vereinigten Nadeln, löst sich sehr leicht in Wasser, in 312 Thln. Alkohol von 80 Proc. bei 15°. *Ammoniumsalz*, $C_8H_3NO_6(NH_4)_2$, krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen und geht beim Verdunsten leicht in saures Salz über. *Magnesiumsalz*, $C_8H_3NO_6Mg . 5 H_2O$; kleine glänzende, meist zu harten Krusten vereinigte Krystallkörner, löslich in 46,5 Thln. Wasser von 15°, nicht viel leichter in heifsem. Das *Calciumsalz*, $C_8H_3NO_6Ca . 3^1/_2 H_2O$, löst sich bei 15° in 140 Thln. Wasser, das *Baryumsalz* in 117 Thln. Wasser. Das *Strontiumsalz*, $C_8H_3NO_6Sr . 4^1/_2 H_2O$, krystallisirt in schönen, meist kreuz- oder sternförmig vereinigten Prismen, die sich am Lichte intensiv violettroth färben; es löst sich bei 15° in 212 Thln. Wasser. *Zinksalz*, $C_8H_3NO_6Zn . H_2O$; undeutlich krystallinische Körnchen, löslich in 182 Thln. Wasser bei 15°. *Cadmiumsalz*, $C_8H_3NO_6Cd . 2 H_2O$; farblose, sehr feine, meist zu Büscheln zusammengeballte Nadeln, löslich in 133 Thln. Wasser von 15°. Die heifse concentrirte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte. Ein *basisches Bleisalz*, $(C_8H_3NO_6Pb)_4PbO$?, fällt als weifser gelatinöser, später mehr krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag bei Zusatz heifser Bleiacetatlösung zum Kaliumsalz; ein *basisches Kupfersalz*, $(C_8H_3NO_6Cu)_2CuO$?, auf analoge Art als blauer gelatinöser, in Wasser unlöslicher Niederschlag; ein *basisches*

(1) J. pr. Chem. [2] **25**, 465. — (2) JB. f. 1870, 701. — (3) JB. f. 1880, 863. — (4) Daselbst, 926.

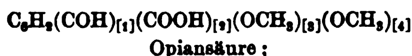
Eisenoxydsalz, $[(C_8H_8NO_6)_3Fe_2]_4 . 3 Fe_2O_3$, als sehr gelatinöser, hellbrauner Niederschlag. *Silbersalz*, $C_8H_3NO_6Ag_2$, gelblicher, voluminöser Niederschlag, der am Licht und bei 100° bräunlich wird, bei höherer Temperatur verpufft. *Mangansalz*, $C_8H_3NO_6 Mn . 5 H_2O$; kurze derbe Prismen, löslich in 41 Thln. Wasser von 15°. *Kobaltsalz*, $C_8H_7NO_6Co . 4^1/_2 H_2O$; hellrothe rundliche Krystallkörner, löslich in 46,3 Thln. Wasser von 15°. *Nickelsalz*, $C_8H_3NO_6Ni . 4^1/_2 H_2O$; kleine bläulichgrüne rundliche Körnchen, löslich in 36,5 Thln. Wasser von 15°. Der *Aethyläther* ist bereits bekannt; es wird die besondere Art seines Erstarrens aus dem Schmelzfluſs beschrieben. Der *Methyläther*, $C_8H_3NO_6 (CH_3)_2$, bildet feine glänzende verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 121,5°. *γ-Monamidoïsophtalsäure*, $C_6H_3(NH_2)(CO_2H)_2 . 2 H_2O$, löst sich in 962 Thln. Wasser von 15°, in 108,2 Thln. von 99°. Die Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rothbraun gefärbt. Das *salzs. Salz* giebt mit *Platinchlorid* ein *Doppelsalz*, $(C_8H_7NO_4, HCl)_2PtCl_4 . 3^1/_2 H_2O$, welches sich beim Erkalten der heiſsen Lösung in dunkelgelben, sehr dünnen und schmalen Blättchen und Prismen abscheidet. Das *bromwasserstoffs. Salz*, $C_8H_7NO_4 . HBr$, bildet farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln, das *salpetersaure*, $C_8H_7NO_4 . HNO_3 . 1^1/_2 H_2O$, farblose Tafeln oder kurze derbe Prismen, die sich in kaltem Wasser nicht sehr leicht lösen. Das *Kaliumsalz*, $C_8H_5NO_4K_2$, ist eine amorphe, in Wasser äuſserst leicht lösliche Masse, welche durch Alkohol von 80 Proc. ölig, durch solchen von 90 Proc. wieder fest wird; aus letzterem krystallisirt es in feinen Nadeln. *Natriumsalz*, $C_8H_5NO_4Na$; ist dem vorigen sehr ähnlich und auch in Alkohol löslich, aber daraus nicht krystallisirt zu erhalten. *Magnesiumsalz*, $C_8H_5NO_4Mg . 4^1/_2 H_2O$; äuſserst feine, verfilzte Nadeln, löslich in 5,02 Thln. Wasser von 15°. *Calciumsalz*, $C_8H_5NO_4Ca . 3^1/_2 H_2O$; feine, zu Warzen und Kugeln aggregirte Nadeln, löslich in 13,44 Thln. Wasser von 15°. *Strontiumsalz*, $C_8H_5NO_4Sr . H_2O$; kleine Tafeln und Blättchen, löslich in 11,61 Thln. Wasser von 15°. *Baryumsalz*, $C_8H_5NO_4 Ba . 1^1/_2 H_2O$; meist braunroth gefärbte, bündelartig vereinigte Prismen, löslich in 18,42 Thln. Wasser von 15°. *Zinksalz*,

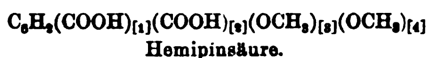
$C_8H_5NO_4Zn$; wird durch Fällung als undeutlich krystallinischer unlöslicher Niederschlag erhalten. *Cadmiumsalz*, $C_8H_5NO_4Cd$; ein amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag. *Saures Silbersalz*, $C_8H_6NO_4Ag$; aus mikroskopischen Prismen bestehender Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser vollständig zersetzt wird. Ein *basisches Bleisalz*, $(C_8H_5NO_4Pb)_8 . PbO$?, wird als amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten. Die Aether der γ-Amidoisophtalsäure werden aus denen der Nitrosäure durch Reduction mit Zinkstaub in alkoholisch-salzsaurer Lösung dargestellt (1). Der *Aethyläther* krystallisirt aus Alkohol in dünnen Blättchen, aus viel heifsem Wasser in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 118°. Aehnlich verhält sich der bei 176° schmelzende *Methyläther*. Beide werden durch Erwärmen stark elektrisch und zeigen besonders in ätherischer Lösung schöne violettrothe Fluorescenz. *γ-Diazoïsophtalsäure* wird aus schwefels. Amidoisophtalsäure durch Kaliumnitrit leicht erhalten als krystallinische Masse. Durch Erwärmen derselben mit rauchender Salzsäure entsteht *γ-Monochlorisophtalsäure*, $C_6H_3Cl(CO_2H)_2$, neben etwas γ-Oxyisophtalsäure, welche durch Kochen mit Aetzkalk als unlösliches basisches Kalksalz abgeschieden wird. Die Säure krystallisirt aus heifsem Wasser, in dem sie sehr schwer löslich ist, in sehr feinen langen Nadeln, welche $^1/_2 H_2O$ enthalten und bei 278° schmelzen. Sie löst sich bei 15° in 3450 Thln. Wasser. Die Salze krystallisiren durchweg nicht sehr schön; beim Erhitzen verglimmen sie nach Art des Rhodanquecksilbers. *Kaliumsalz*, $C_8H_3ClO_4K_2$; baumartig verästelte Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das *Natriumsalz* ist dem Kaliumsalze ganz ähnlich. Das *Magnesiumsalz*, $C_8H_3ClO_4Mg . 7H_2O$, bildet rasch ausgeschieden feine Nadeln, langsam rechtwinkelige harte Tafeln. *Calciumsalz*, $C_8H_3ClO_4Ca . 2H_2O$; kleine, zu Warzen gruppirte Prismen, löslich in 28,2 Thln. Wasser von 15°. *Strontiumsalz*, $C_8H_3ClO_4Sr . H_2O$; haarfeine, büschelförmig vereinigte Nadeln, löslich in 108 Thln. Wasser von 15°. *Baryumsalz*, $C_8H_3ClO_4Ba . 2H_2O$; dem Strontiumsalze

(1) Vgl. Baeyer, Amidophtalsäureäther, JB. f. 1877, 765.

ähnlich, löslich in 71 Thln. Wasser von 15°. *Cadmiumsalz*, $C_8H_3ClO_4Cd$; aus heißer Lösung sehr kleine Nadeln, löslich in 330 Thln. Wasser von 15°. *(Saures?) Kupfersalz;* durch Fällung erhaltener, krystallinischer blauer Niederschlag. *Silbersalz*, $C_8H_3ClO_4Ag_2$; gelatinöser, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag, oder, aus heißem Wasser krystallisirt, sehr kleine Nadeln. Der *Aethyläther*, $C_8H_3ClO_4(C_2H_5)_2$, krystallisirt aus Alkohol in kurzen, bei 45° schmelzenden Prismen. *γ-Monoxyisophtalsäure*, $C_6H_3(OH)(CO_2H)_2$, aus der Diazosäure erhalten, löste sich in 3580 Thln. Wasser von 5°, in 1720 Thln. von 15°, in 5,40 Thln. von 99°.

R. Wegscheider (1) berichtete über die *Opiansäure* und *Hemipinsäure*. Durch die bisherigen Untersuchungen ist erstere als carboxylirter Dimethylprotocatechualdehyd, letztere als carboxylirte Dimethylprotocatechusäure erkannt worden. Wegscheider versuchte die Stellung des Carboxyls zu ermitteln, welches, da *Isoopiansäure* als $C_6H_2(COH)_{[1]}(OCH_3)_{[3]}(OCH_3)_{[4]}COOH_{[5]}$ und *Isohemipinsäure* als $C_6H_2(COOH)_{[1]}(OCH_3)_{[3]}(OCH_3)_{[4]}COOH_{[5]}$ erkannt ist (2), nur die Stellungen [2] oder [6] einnehmen kann. Im ersteren Falle müßte die Hemipinsäure zwei isomere saure Aether geben, im letzteren nur einen. Der Versuch entschied für das erstere und somit für die Formeln:

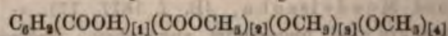

$$C_6H_2(COH)_{[1]}(COOH)_{[2]}(OCH_3)_{[3]}(OCH_3)_{[4]}$$
Opiansäure;


$$C_6H_2(COOH)_{[1]}(COOH)_{[2]}(OCH_3)_{[3]}(OCH_3)_{[4]}$$
Hemipinsäure.

Die *Darstellung* der Opiansäure aus Narcotin geschieht am besten nach Matthießen und Foster mittelst Braunstein und Schwefelsäure; die Ausbeute betrug 98 Proc. der berechneten. Die reine Säure schmilzt bei 150° uncorrigirt (3). Das *opians. Kali* ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **85**, 937; Monatsh. f. Chem. **3**, 348. — (2) Tiemann und Mendelssohn, JB. f. 1877, 771. — (3) Auch alle weiteren Schmelzpunkte sind uncorrigirt angegeben. *Mekonin* schmilzt bei 102,5° (nicht bei 110°).

daraus erst bei starker Concentration und zwar entweder in kurzen Prismen mit $3^1/_2 H_2O$, oder in dünnen spröden Blättern mit $2^1/_2 H_2O$, aus Alkohol entweder in derben, 1 bis $1^1/_2$ mm langen Prismen mit $2^1/_2 H_2O$, oder in grofsen durchsichtigen rhombischen Platten mit $1 H_2O$ (anscheinend triklin). Das *Silbersalz*, $C_{10}H_9O_5Ag . ^1/_2 H_2O$, wurde durch Vermischen concentrirter Lösungen von opians. Kali und Fluorsilber dargestellt, da bei Anwendung von Silbernitrat beim Auswaschen des Niederschlages zu viel in Lösung geht und Silberoxyd bei längerem Kochen mit Opiansäure zum Theil reducirt wird. Zur Darstellung des *Opiansäuremethyläthers* ist nur die Zersetzung des Silbersalzes mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung vortheilhaft. Die Reaction tritt mit lebhafter Wärmeentwickelung ein und wird schliefslich durch Aufkochen beendigt. Der Opiansäuremethyläther wird als ein bald erstarrendes Oel erhalten. Aus Alkohol krystallisirt er in monosymmetrischen, durch Vorherrschen von (001) tafelförmigen Krystallen. Nach v. Lang ist a : b : c = 0,7302 : 1 : 2,0356, a/c = 92°6′. Bei aus Aether erhaltenen Krystallen waren noch die Flächen (111) stärker entwickelt; aufserdem wurden beobachtet (110)(101) und (100). Der Aether erweicht schon bei 63°, schmilzt bei 83 bis 85° und bleibt lange Zeit flüssig. In heifsem Wasser ist er schwer, jedoch etwas, in kaltem fast nicht löslich. Erst bei längerem Kochen mit Wasser wird er verseift. Die Oxydation des Opiansäuremethyläthers zu *saurem Hemipinsäureäther* gelingt am besten mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumpermanganat bei 90°. Beim Abkühlen scheidet sich zuerst unveränderter Opiansäureäther ($^1/_3$ des angewendeten) aus. Das Filtrat wird stark concentrirt, mit Salzsäure gefällt und mit Aether ausgeschüttelt, Fällung und Aetherrückstand zusammen aus Wasser umkrystallisirt; es krystallisirt zuerst saurer Hemipinsäuremethyläther (im günstigen Fall $^1/_3$ des angewendeten Opiansäureäthers), dann Opiansäure und Hemipinsäure. Der so erhaltene *saure α-Hemipinsäuremethyläther* :



$$C_6H_2(COOH)_{[1]}(COOCH_3)_{[2]}(OCH_3)_{[3]}(OCH_3)_{[4]}$$

krystallisirt aus Wasser in spröden, mehrere mm langen flachen Na-

deln, mit 1 Mol. H_2O, welche bei 96 bis 98°, nach dem Entwässern bei 121 bis 122° schmelzen. Krystallsystem asymmetrisch. a : b : c = 1,0052; 1 : 1,1325 . ξ = 112°26′, η = 100°32′, ζ = 90°16′. Vorherrschende Flächen (100)(110) und (101), außerdem ($\bar{1}$01)(010)($\bar{1}$10) und noch einige untergeordnetere. Der Aether ist in heißem Wasser ziemlich, in kaltem sehr schwer löslich; die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen hellgelbbraunen Niederschlag. Ein durch Einwirkung von kohlens. Natron erhaltenes *Natriumsalz* krystallisirt aus der alkoholischen Lösung erst nach Verdunstung des Lösungsmittels. *Saurer β-Hemipinsäuremethyläther* wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung von Hemipinsäure bis zur beginnenden Röthung erhalten. Er schmilzt bei 137 bis 138°, enthält kein Krystallwasser, ist in Wasser leicht löslich und giebt mit Eisenchlorid keine Fällung. Auch in der Krystallform unterscheidet er sich von dem α-Aether. Das System ist wahrscheinlich rhombisch, das Axenverhältniß a : b : c = 0,6248 : 1 : 0,7581, die Flächen (100)(010)(110)(011) sind sämmtlich abgerundet. Der von Anderson (1) auf analogem Wege erhaltene saure Hemipinsäureäthyläther scheint dem α-Methyläther zu entsprechen, da er Krystallwasser enthält, in Wasser schwer löslich ist und mit Eisenchlorid einen Niederschlag giebt. — Versuche, aus dem α-Methyläther durch Abspaltung von Kohlensäure zum Methyläther der noch unbekannten 1, 2, 3 Dioxybenzoësäure (2) zu gelangen, schlugen fehl. Für sich im Kohlensäurestrom auf 200 bis 220° erhitzt gab er ein Sublimat, welches ausschließlich aus *Hemipinsäureanhydrid* bestand (Schmelzpunkt 166°) und bei dem Auflösen in kochendem Alkohol *sauren Hemipinsäureäthyläther* gab. Derselbe krystallisirt aus Essigäther in anscheinend rechteckigen Tafeln, welche dem monosymmetrischen System angehören: a : b : c = 1,3596 : 1 : 0,5723. a/c = 90°36′. Beobachtete Flächen (100) (vorherrschend), (101)($\bar{1}$01)(110). Er schmilzt bei

(1) JB. f. 1852, 543. — (2) Vgl. Miller, diesen JB. S. 911.

141 bis 142° und ist in kaltem Wasser unlöslich, in heifsem ziemlich leicht löslich. Saurer β-Hemipinsäuremethyläther verhält sich beim Erhitzen ebenso. Durch Erhitzen des α-Aethers mit Kalk wurden erhalten Dimethylprotocatechusäuremethyläther (?), Guajacol, Methylnorhemipinsäure und Isovanillinsäure. Mit Salzsäure in offenen Gefäfsen oder zugeschmolzenen Röhren auf 100 bis 130° erhitzt liefert der saure α-Hemipinsäureäther ein je nach den Versuchsbedingungen etwas verschiedenartiges Gemisch nachstehender Säuren, welche, wie die Versuche lehren, die aufeinanderfolgenden Phasen der Reaction repräsentiren: 1) *Hemipinsäure*, $C_6H_2(COOH)_{[1]}(COOH)_{[2]}(OCH_3)_{[3]}(OCH_3)_{[4]}$; 2) *Methylnorhemipinsäure*, $C_6H_2(COOH)_{[1]}(COOH)_{[2]}(OH)_{[3]}(OCH_3)_{[4]}$; 3) *Isovanillinsäure*, $C_6H_3(COOH)_{[1]}(OH)_{[3]}(OCH_3)_{[4]}$; 4) *Protocatechusäure*, $C_6H_3(COOH)_{[1]}(OH)_{[3]}(OH)_{[4]}$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wurden dieselben Producte beobachtet.

H. Süfsenguth (1) hat das bei 72° schmelzende Monobrompseudocumol in *Monobrompseudocumolsäure*, $C_6H_2Br(CH_3)_2COOH$, übergeführt. Die Oxydation geschah durch etwa einstündiges Erwärmen mit der doppelten Gewichtsmenge Chromsäure in einer Lösung von Eisessig. Die Säure ist in kaltem Alkohol sehr leicht löslich. Sie löst sich bei anhaltendem Kochen mit Wasser und krystallisirt beim Erkalten in kleinen Nädelchen aus; der Rest der Säure wird aus der concentrirten Lösung durch Salzsäure gefällt. In Benzol ist sie wenig löslich. Sie schmilzt bei 172 bis 173° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in glanzlosen, ziemlich compacten Nadeln. Salze der schweren Metalle konnten in Krystallen nicht erhalten werden, da dieselben in der Hitze sehr zersetzlich sind. Das *Calciumsalz*, $[C_6H_2Br(CH_3)_2COO]_2Ca . 2H_2O$, durch Kochen der Säure mit Wasser und Doppelspath dargestellt, bildet feine, farblose, leicht lösliche Nadeln. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_2Br(CH_3)_2COO]_2Ba . 6H_2O$, krystallisirt in zarten, leicht löslichen Nadelbüscheln. Das *Kaliumsalz* ist in Wasser sehr leicht löslich und scheidet

(1) Ann. Chem. **215**, 242.

sich beim Concentriren der Lösung in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln, bei langsamem Verdunsten in compacteren Prismen ab. Die zum Vergleich durch Oxydation von Monobrommesitylen mit Chromsäure in Eisessiglösung dargestellte *Monobrommesitylensäure* erwies sich schwerer löslich sowohl in Alkohol, als in kochendem Wasser; auch ihre Salze sind schwerer löslich. Das *Calciumsalz* enthält 5 Mol. Wasser. Krystallisirte Salze der Schwermetalle konnten ebenfalls nicht erhalten werden. — Die bei der Darstellung des Monobrompseudocumols erhaltene, früher (1) für Dibrompseudocumol gehaltene Verbindung vom Schmelzpunkt 64° und Siedepunkt 277 bis 278° erwies sich als identisch mit *Dibrommesitylen*. Durch Kochen mit rauchender Salpetersäure ging sie in das schon von Fittig und Storer (2) beschriebene *Dinitrobrommesitylen* (Schmelzpunkt 194°) über, durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig (nicht durch eine wässerige Chromsäurelösung) in *Dibrommesitylensäure*. Dieselbe krystallisirt aus kochendem Wasser in kleinen, farblosen, glänzenden Nadeln. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, schmilzt bei 194 bis 195° und sublimirt in feinen glänzenden Nadeln. Das Calcium- und Baryumsalz sind leicht löslich und schön krystallisirbar. Dagegen lassen sich die Schwermetallsalze krystallisirt nicht darstellen, da sie sich beim Erwärmen der Lösungen zersetzen. Das *Calciumsalz*, $[C_6HBr_2(CH_3)_2COO]_2Ca . 7 H_2O$, bildet theils Nadeln, theils grofse quadratische, sich rechtwinkelig durchkreuzende Tafeln. Das *Baryumsalz*, $[C_6HBr_2(CH_3)_2COO]_2Ba . 3^1/_2 H_2O$, bildet derbe Prismen.

S. Gabriel und H. Steudemann (3) fanden, dafs die *m-Nitro-p-amidohydrozimmtsäure* im Verhalten gegen salpetrige Säure denselben Unterschied von der *m-Nitro-p-amidophenylessigsäure* (4) zeigt, welcher bei anderen analogen Derivaten der beiden homologen Säuren beobachtet ist, d. h. keine Nitrosodiazo-, sondern eine einfache Diazoverbindung bildet. Zur Ge-

(1) JB. f. 1871, 455. — (2) JB. f. 1867, 704. — (3) Ber. 1882, 842. — (4) Vgl. diesen JB. S. 917.

winnung der genannten Säure wurde p-Nitrohydrozimmtsäure (Schmelzpunkt 163 bis 164°) mit Ammoniak und Eisenvitriol reducirt, und die aus dem concentrirten Filtrat vom Eisenoxyd auskrystallisirte p-Amidohydrozimmtsäure (Schmelzpunkt 131°) durch kurzes Erwärmen mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade in *p-Acetamidohydrozimmtsäure*, $COCH_3NH-C_6H_4-C_2H_4-COOH$, übergeführt. Aus heifsem Wasser scheidet sich letztere in langen, flachen, farblosen Nadeln, oder kurzen, schief abgestumpften Säulen ab, welche bei 143° schmelzen und in Alkohol, Aether, Eisessig leicht, in Benzol schwer, in Schwefelkohlenstoff nicht löslich sind. Behufs der Nitrirung wird 1 Thl. der gepulverten Acetylverbindung in 10 Thln. concentrirter, gelinde erwärmter Schwefelsäure gelöst, dann allmählich mit 0,5 Thln. Kaliumnitrat versetzt, endlich in Wasser gegossen. Der ausgeschiedene gelbe Krystallbrei liefert beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser lange glänzende schwefelgelbe Nadeln von *m-Nitro-p-acetamidohydrozimmtsäure*, $C_6H_3(C_2H_4COOH)_{[1]}(NO_2)_{[3]}(NHCOCH_3)_{[4]}$. Dieselben schmelzen bei 174°, lösen sich leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in kaltem Wasser und Aether, kaum in Schwefelkohlenstoff. Kocht man dieselbe mit concentrirter Salzsäure und verdünnt die erkaltete Lösung, so scheidet sich *m-Nitro-p-amidohydrozimmtsäure*, $C_6H_3(C_2H_4COOH)_{[1]}NO_{2[3]}NH_{2[4]}$, in orangerothen, kurzen, dicken Krystallen aus. Diese schmilzt bei 145°, löst sich in Aether, Eisessig, warmem Alkohol und Wasser, schwierig in Benzol, kaum in Schwefelkohlenstoff. Von der o-Nitro-p-amidohydrozimmtsäure (1) unterscheidet sie sich aufser durch den Schmelzpunkt durch die Zersetzbarkeit ihres salzs. Salzes durch Wasser, weshalb für sie nur die angenommene Constitution erübrigt. Durch Lösen in Salpetersäure und Zusatz von Alkohol, Aether und Aethylnitrit werden farblose Nadeln abgeschieden, welche beim Erhitzen verpuffen (Nitrat der Diazoverbindung?) und beim Eindunsten mit Alkohol eine ölige Masse hinterliefsen. Diese (wohl ein Aether) geht bei ein-

(1) JB. f. 1879, 708.

stündigem Kochen mit Salzsäure in Lösung, beim Erkalten scheiden sich lange gelbe Nadeln von *m-Nitrohydrozimmtsäure*, $C_6H_4(NO_2)_{[3]}(C_2H_4COOH)_{[1]}$, ab. Die Säure schmilzt bei 117 bis 118°, löst sich leicht in Eisessig und Aether, weniger in Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Wasser. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure geht sie in *m-Amidohydrozimmtsäure*, $C_6H_4(NH_2)_{[3]}(C_2H_4COOH)_{[1]}$, über, welche aus warmem Wasser in compacten Krystallen von octaëdrischem oder spitzrhombischem Habitus erhalten wird. Sie schmilzt bei 84 bis 85°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig. Das *salzs. Salz*, $C_9H_{11}NO_2 . HCl$, bildet farblose breite Nadeln. Es sind nunmehr alle isomeren Nitro- und Amidohydrozimmtsäuren bekannt. Ihre Schmelzpunkte liegen bei :

	p	m	o
Nitrohydrozimmtsäure	163 bis 164°	117 bis 118°	113°
Amidohydrozimmtsäure	131°	84 bis 85°	giebt Hydrocarbostyril.

S. Gabriel (1) hat die vorstehend besprochene Arbeit fortgeführt. Durch Behandlung der bei 145° schmelzenden Nitroamidohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure wird *m-p-Diamidohydrozimmtsäure*, $C_6H_3(NH_2)_{[3]}(NH_2)_{[4]}(C_2H_4COOH)_{[1]} . H_2O$, erhalten. Sie krystallisirt, in wenig heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gelöst, in schwach violetten derben Krystallen, welche bei 100° wasserfrei und undurchsichtig werden. Die getrocknete Säure schmilzt bei 142 bis 144°; sie löst sich leicht in Eisessig, ziemlich leicht in heifsem Alkohol, kaum in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — Eine warme Lösung von 1 Mol. *p-Acetamidohydrozimmtsäure* entfärbt annähernd so viel Bromwasser, als 1 Mol. Brom entspricht; aus der Lösung scheidet sich *m-Brom-p-acetamidohydrozimmtsäure* in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 159,5 bis 160,5° aus, welche sich leicht in Aether, warmem Alkohol, Eisessig und Benzol lösen. Durch Kochen derselben mit Salzsäure, Verdampfen zur Trockene und Zersetzung des in Nadeln hinterbleibenden Chlorhydrats mit eben ausreichendem Ammoniak

(1) Ber. 1882, 2291.

wird *m-Brom-p-amidohydrozimmtsäure*, $C_6H_3(NH_2)_{[4]}Br_{[3]}(C_2H_4COOH)_{[1]}$, als Emulsion gefällt, die bald zu feinen Nadeln erstarrt; aus heifsem wird die Säure in langen glänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 104 bis 105° erhalten, welche von den üblichen Lösungsmitteln, sowie von Säuren und Alkalien leicht gelöst werden. Auf Zusatz der eben zureichenden Menge Natriumnitrit zu einer alkoholisch-wässerigen Lösung von salzs. Bromamidohydrozimmtsäure scheidet sich *Diazoamidobromhydrozimmtsäure*, $(C_6H_3Br-C_2H_4-COOH)_2N_3H$, in bräunlichen Nadeln ab. Verdunstet man das ganze Gemisch auf dem Wasserbade zur Trockne und kocht den Rückstand mit 20 Vol. starker Salzsäure am Rückflufskühler, so geht *m-Bromhydrozimmtsäure*, $C_6H_4Br-C_2H_4COOH$, in Lösung, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser oder verdünnter Essigsäure in glänzenden derben Säulen erhalten wird. Dieselben schmelzen bei 74,5 bis 75° und sind in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Zur Feststellung der Constitution der so erhaltenen Bromhydrozimmtsäure wurden die bisher nicht bekannten Monobromzimmtsäuren aus den Diazozimmtsäuren dargestellt und die o- und m-Verbindung in die Hydrosäure übergeführt (die p-Bromhydrozimmtsäure ist bekannt). Für die Darstellung der *Amido-* und *Diazozimmtsäuren* werden praktische Vorschriften gegeben. Durch Kochen der letzteren mit Bromwasserstoffsäure entstehen die Bromzimmtsäuren. *o-Bromzimmtsäure*, $C_6H_4Br_{[2]}-(C_2H_2-COOH)_{[1]}$, krystallisirt aus siedendem Alkohol in feinen, flachen, fast farblosen Nadeln oder Schuppen, welche sich leicht in heifsem Alkohol und Eisessig, auch in Aether, aber nur wenig in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol lösen. Sie schmilzt bei 211 bis 213°. Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor wird sie zu *o-Bromhydrozimmtsäure*, $C_6H_4Br_{[2]}-(C_2H_4-COOH)_{[1]}$, reducirt, welche aus Eisessig in gezahnten Schuppen vom Schmelzpunkt 97 bis 99° krystallisirt, in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Chloroform leicht, in Schwefelkohlenstoff nur mäfsig löslich ist. *m-Diazozimmtsäurenitrat*, $C_6H_4(C_2H_2COOH)_{[1]}(N_2-NO_3)_{[3]}$, bildet lange flache Nadeln,

welche durch stärkere Hitze oder Stofs äufserst heftig explodiren und durch Kochen mit Wasser in *m-Cumarsäure* (1) übergehen. Die vermittelst des schwer löslichen Kalksalzes gereinigte *m-Bromzimmtsäure,* $C_6H_4(Br)_{[3]}(C_2H_2COOH)_{[1]}$, krystallisirt aus verdünntem heifsem Alkohol in langen, schwach gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 178 bis 179°. Sie löst sich in Aether und heifsem Schwefelkohlenstoff und wird leicht von Alkohol, Eisessig, heifsem Benzol und Chloroform aufgenommen. Bei der Bereitung der m-Bromzimmtsäure wird ein bromreicheres Nebenproduct (Bromzimmtsäuredibromid?) gewonnen, welches aus heifsem Eisessig in schwefelgelben, bei 235 bis 237° schmelzenden Nadeln krystallisirt. *m-Bromhydrozimmtsäure,* $C_6H_4Br_{[3]}(C_2H_4COOH)_{[1]}$, wird wie die o-Säure dargestellt und stimmt in ihren Eigenschaften vollständig mit der oben als Zersetzungsproduct der Brom-p-amidohydrozimmtsäure beschriebenen Säure überein. o- (oder m-?) Bromhydrozimmtsäure ist im unreinen Zustande schon von Göring (2) beobachtet worden. Das *Chlorid der p-Diazozimmtsäure,* $C_6H_4(C_2H_2CO_2H)_{[1]}(N_2Cl)_{[4]} . H_2O$, stellt lange breite, schwach bräunliche Krystallnadeln dar, welche beim Ueberhitzen nur schwach verpuffen; die aus ihr erhaltene *p-Bromzimmtsäure,* $C_6H_4Br_{[4]}(C_2H_2CO_2H)_{[1]}$, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, feine, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 251 bis 253°. Die p-Diazozimmtsäure wurde auch in p-Cumarsäure übergeführt. Folgende Tabelle enthält die Schmelzpunkte der Bromzimmtsäuren und -hydrozimmtsäuren :

	p	m	o
Bromzimmtsäure	251 bis 253°	178 bis 179°	211 bis 213°
Bromhydrozimmtsäure	136° (2)	75°	97 bis 99°.

L. Kinnicutt (3) beschrieb die Darstellung der *a-Phenyltribrompropionsäure* und ihr Verhalten gegen kochendes Wasser. Durch Zersetzung von Zimmtsäuredibromid mit alkoholischem Kali nach Glaser (4) wurde eine unbefriedigende Ausbeute

(1) Dieser JB. S. 747. — (2) JB. f. 1877, 858. — (3) Am. Chem. J. 4, 25. — (4) JB. f. 1867, 418.

an Monobromzimmtsäure erhalten, bei Anwendung von Zimmtsäureätherdibromid dagegen fast 90 Proc. der theoretischen Menge. Die α- und β-Monobromzimmtsäure wurden nicht als Ammoniumsalz (1), sondern direct durch siedendes Wasser getrennt, in welchem die α-Säure viel weniger löslich ist als die β-Säure. α-Monobromzimmtsäure wird, in Schwefelkohlenstoff gelöst, von Brom nicht angegriffen; die trockene Säure verbindet sich damit zu α-Phenyltribrompropionsäure, welche nach dem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff bei 132° unter geringer Zersetzung schmilzt. Dieselbe, in heifsem Wasser gelöst und mit Wasserdampf behandelt, gab ein wässeriges Destillat, welches α-Monobromzimmtsäure gelöst enthielt, und ein öliges, das sich als *Dibromstyrol*, $C_8H_6Br_2$, erwies. Letzteres besitzt einen dem des Monobromstyrols ähnlichen Geruch und ist nicht unzersetzt destillirbar. Das Wasser hatte also theils Brom, theils Bromwasserstoff abgespalten.

E. Erlenmeyer und A. Lipp (2) haben in Fortsetzung Ihrer (3) Untersuchung über α-Derivate der Phenylpropionsäure aus dem Phenyläthylaldehyd die *Phenyl-α-amidopropionsäure (Phenylalanin)* dargestellt und von der Säure Posen's (4) vollständig verschieden gefunden. Sie krystallisirt in perlglänzenden durchscheinenden Blättchen oder kleinen flachen Prismen, sublimirt bei langsamem Erhitzen ohne zu schmelzen fast unzersetzt, bei schnellem unter partieller Zersetzung, wobei der Rückstand zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt. In Alkohol, selbst kochendem, ist sie äufserst wenig löslich. Sie bildet sehr leicht krystallisirbare Salze mit Säuren und mit Basen, von denen das *salzs. Salz*, $C_9H_{12}NO_2Cl$, dessen *Platinchloridverbindung*, $(C_9H_{12}NO_2)_2PtCl_6 . 2H_2O$, das *Nitrat*, $C_9H_{12}NO_2NO_3$, und das *Sulfat*, $(C_9H_{12}NO_2)_2SO_4$, sowie andererseits das *Silbersalz*, $C_9H_{10}NO_2Ag$, und das *Kupfersalz*, $(C_9H_{10}NO_2)_2Cu . 2H_2O$, dargestellt wurden. Die Säure kann ferner mit Salzsäure wiederholt eingedampft werden, ohne Salmiak zu bilden; mit

(1) JB. f. 1867, 418. — (2) Ber. 1882, 1006, 1544. — (3) JB. f. 1880, 870. — (4) JB. f. 1879, 710.

Schwefelsäure in der von Posen angegebenen Weise behandelt bildet sie kein Imid. Die Säure von Posen mufs demgemäfs als *Phenyl-β-amidopropionsäure* angesehen werden und die zu ihrer Darstellung angewendete Bromverbindung als *Phenyl-β-brompropionsäure*. Das Phenylalanin liefert ein Nitroderivat, welches mit Zinn und Salzsäure reducirt, dann in weingeistiger Lösung mit salpetriger Säure behandelt und mit Wasser erhitzt wurde; die eingedampfte Lösung gab an Aether eine syrupförmige Säure (p-Oxyphenylmilchsäure?) ab, der Rückstand lieferte nach dem Eindampfen mit Ammoniak und Auswaschen mit Wasser *Tyrosin*. Das Tyrosin ist durch diese *Synthese* als *p-Oxyphenyl-α-amidopropionsäure* erkannt.

E. Erlenmeyer (1) theilte Folgendes über *Zimmtsäurederivate* mit : 1) Die aus Chlorwasserstoff und Phenylchlormilchsäure von Glaser (2) entstehende *Phenyldichlorpropionsäure* ist identisch mit der aus Zimmtsäure und Chlor erhaltenen (3). 2) Aus Phenylchlormilchsäure (Glaser) und Bromwasserstoff einerseits und aus Phenylbrommilchsäure und Chlorwasserstoff andererseits entstehen zwei Säuren, die zwar gleiche Krystallform zeigen (4), aber mit siedendem Wasser verschiedene Producte, die erstere Chlorstyrol, die letztere Bromstyrol, liefern. 3) Die aus Zimmtsäure und Unterbromigsäure sich bildende Phenylbrommilchsäure ist identisch mit der durch Kochen der Phenyldibrompropionsäure mit Wasser entstehenden. 4) Die höher schmelzenden Halogenzimmtsäuren enthalten das Halogen in der α-, die niedriger schmelzenden in der β-Stellung.

G. W. Jutz (5) erhielt durch Behandlung von *Phenyldichlorpropionsäure* (6) mit weingeistigem Kali zwei *Kaliumchlorcinnamate*, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol getrennt werden können. Das schwerer lösliche (das Hauptproduct) giebt eine bei 142 bis 143° schmelzende, in langen dünnen Nadeln krystallisirende *Monochlorzimmtsäure*, das leichter

(1) Ber. 1882, 2159. — (2) JB. f. 1867, 418 f. — (3) JB. f. 1881, 807. — (4) Auch die Dichlorsäure und Dibromsäure ist isomorph mit den beiden intermediären Säuren. — (5) Ber. 1882, 788. — (6) JB. f. 1881, 807.

lösliche eine in länglichen Blättchen krystallisirende, bei 114° schmelzende Säure. — Nach J. Plöchl (1) bildet sich die bei 142° schmelzende *Monochlorzimmtsäure* durch Erhitzen von Benzaldehyd mit monochloressigs. Natron und Essigsäureanhydrid und kann demnach nur die *α-Chlorzimmtsäure*, C_6H_5–CH=CCl–COOH, sein. Da dieselbe für sich wie in ihren Salzen das völlige Analogon der Glaser'schen α-Bromzimmtsäure (Schmelzpunkt 131°) ist, so ist letztere wirklich die α-Säure, C_6H_5–CH=CBr–COOH. Plöchl kommt somit zu den entgegengesetzten Resultaten wie Erlenmeyer (2) und Barisch (3).

E. Erdmann (4) untersuchte das Verhalten der *Zimmtsäure gegen Schwefelsäure*. Erhitzt man 1 Thl. Zimmtsäure mit 5 Thln. einer mit dem gleichen bis $1^1/_2$ fachen Volum Wasser verdünnten Schwefelsäure $3^1/_2$ bis resp. 7 bis 8 Stunden am Rückflufskühler zum Sieden, so bilden sich unter Kohlensäureentwicklung gleichzeitig eine neue Säure $C_{17}H_{16}O_2$ und ein Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{16}$ derart, dafs mit der concentrirteren Säure die *Säure* in relativ gröfserer Menge und reiner erhalten wird, mit der verdünnteren der Kohlenwasserstoff. Der Procefs ist beendet, wenn in dem beim Erkalten auf der Oberfläche ausgeschiedenen Oel keine Zimmtsäurekrystalle mehr zu bemerken sind. Die Trennung beider Producte geschieht durch Behandlung ihrer ätherischen Lösung mit Natriumcarbonat. Die *Distyrensäure*, $C_{17}H_{16}O_2$, aus der Zimmtsäure nach der Gleichung $2\,C_9H_8O_2 = C_{17}H_{16}O_2 + CO_2$ entstehend, bildet, mittelst des Calciumsalzes gereinigt, ein weifses unkrystallisirbares Pulver. In Wasser, selbst siedendem, ist sie sehr schwer löslich, sehr leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, viel schwerer in Ligroïn. Sie erweicht beim Erwärmen allmählich, ist bei 50° vollkommen flüssig und in höherer Temperatur fast unzersetzt destillirbar. Das *Calciumsalz*, $(C_{17}H_{15}O_2)_2Ca$, wird durch Fällung als voluminöser amorpher Niederschlag erhalten, der in der Siedehitze

(1) Ber. 1882, 1945. — (2) JB. f. 1879, 593; f. 1880, 870. — (3) JB. f. 1879, 593, 713. — (4) Fittig, Ann. Chem. 216, 179.

zusammensinkt und im Falle nicht völliger Reinheit halbweich wird. Es ist amorph und auch in siedendem Wasser sehr schwer löslich. Das *Baryumsalz* fällt aus concentrirteren Lösungen als weiche teigige Masse, die beim Stehen hart wird; es ist weit leichter löslich als das vorige. Das *Silbersalz*, $C_{17}H_{15}O_2Ag$, ist ein weifser voluminöser Niederschlag, der *Aethyläther*, $C_{17}H_{15}O_2-C_2H_5$, ein dickflüssiger Syrup von ätherischem Geruch. Nascirender Wasserstoff und Brom sind ohne Einwirkung auf die Säure, durch Chromsäuregemisch wird sie zu Benzoësäure, Kohlensäure und Wasser oxydirt. — Der Kohlenwasserstoff ist das bereits bekannte *Distyrol*, $C_{16}H_{16}$ (1). Er bildet eine farblose Flüssigkeit von schön blauer, bei längerem Stehen sowie beim Erhitzen verschwindender Fluorescenz. Das Distyrol bleibt in einer Kältemischung flüssig, hat bei 0° das spec. Gewicht 1,027, bei 15° 1,016, ist optisch inactiv und siedet unter geringer Zersetzung bei 310 bis 320°. Die Dampfdichte entspricht der Formel $C_{16}H_{16}$. Seine Bildung ergiebt sich durch die Gleichung $2 C_9H_8O_2 = C_{16}H_{16} + 2 CO_2$; es ist jedoch nicht als weiteres Spaltungsproduct der Distyrensäure aufzufassen, da es aus dieser weder bei weiterem Kochen mit Schwefelsäure, noch beim Erhitzen mit Kalk erhalten wird. Durch Oxydation mit Chromsäuremischung wird ebenfalls Benzoësäure erzeugt. Mit Brom verbindet sich das Distyrol, wenn beide Körper in Schwefelkohlenstoff gelöst unter guter Kühlung allmählich vermischt werden, zu *Distyrolbromid*, $C_{16}H_{16}Br_2$, welches beim Verdunsten als krystallinische Masse zurückbleibt. Aus heifsem absolutem Alkohol krystallisirt es in weifsen, lockeren, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 102°, die sich sehr leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol, leicht in heifsem Alkohol, Eisessig und Ligroïn lösen. Durch Natrium wird es in Distyrol zurückgeführt. Das Distyrol erleidet bei fortgesetztem Sieden am Rückflufskühler eine partielle Zersetzung, welche sich durch Sinken des Siedepunktes bemerkbar macht. Unter den Producten wurden isolirt *Toluol*, *Styrol* (2) und mit Wahrscheinlichkeit *Cumol*. Aus dem Ver-

(1) JB. f. 1878, 385. — (2) Das Dibromid desselben schmolz bei 72 bis 73°.

halten des Distyrols wird die Formel C_6H_5–CH=CH–CH(CH_3)–C_6H_5 abgeleitet, nach der es als ein *Diphenylbutylen* erscheint. Die Formel der Distyrensäure bleibt noch zweifelhaft.

R. Leuckart (1) untersuchte das Verhalten der α- und *β-Monobromzimmtsäure* von Glaser (2) gegen concentrirte Schwefelsäure. Das Verhalten beider ist vollständig verschieden : die α-Säure löst sich in Schwefelsäure, wird aber durch Wasser fast unverändert, wenn auch braun gefärbt, wieder abgeschieden. Die β-Säure dagegen löst sich langsam mit gelber, allmählich in dunkelbraun übergehender Färbung; Wasser schlägt aus der Lösung hellgelbe Flocken nieder, welche aus einer in kohlens. Alkali löslichen und einer darin, sowie in Alkalien unlöslichen Substanz bestehen. Die erstere krystallisirt nach verschiedenen Reinigungsprocessen aus einer Mischung von Nitrobenzol und Eisessig in schön gelben Nadeln, welche oberhalb 260° schmelzen und der Formel $C_{19}H_{12}O_4$ entsprechen; ihre mit Ammoniak neutralisirte Lösung giebt mit den Salzen der alkalischen Erden und meisten Metalle charakteristisch gelbe, in Wasser unlösliche Niederschläge. Die in Alkali unlösliche Substanz wurde durch Kochen mit Essigsäure, dann mit Alkohol möglichst entfärbt und in siedendem Phenol gelöst; beim Erkalten schieden sich farblose Krystalle einer in den meisten Lösungsmitteln schwer löslichen *Phenolverbindung* aus. Wird dieselbe durch Kochen mit Essigsäureanhydrid oder besser Buttersäureanhydrid zersetzt, so krystallisiren beim Erkalten schön perlmutterglänzende Blättchen einer Verbindung $C_{17}H_{11}Br_2O_2$ oder $C_{17}H_{12}Br_2O_2$, welche erst oberhalb des Siedepunktes der Schwefelsäure schmilzt und in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich ist, sich aber leicht in siedendem Phenol, Nitrobenzol, Anilin, höheren Steinkohlentheerölen löst, unter Bildung meist schön krystallisirender Verbindungen. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich unverändert, beim Kochen mit alkoholischem Kali tritt nach einiger Zeit Zersetzung unter eigenthümlicher Violettfärbung ein. Wird die Phenolverbindung in eis-

(1) Ber. 1882, 16. — (2) JB. f. 1866, 367.

essigs. Lösung mit Zinkstaub behandelt und das Product in Wasser gegossen, so scheiden sich weifse Flocken einer bromfreien Verbindung $C_{17}H_{14}O_2$ oder $C_{17}H_{13}O_2$ aus, welche nach mehrmaligem Krystallisiren aus Alkohol bei 127° schmelzen, sich schwer in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, in Schwefelsäure mit schön rosenrother Farbe lösen. Daneben entstehen noch andere Reductionsproducte.

C. L. Müller (1) theilte eine bereits in den Jahren 1879 und 1880 ausgeführte Untersuchung über die *Nitrozimmtsäuren* mit (2). Durch Eintragen von je 50 g sehr fein gepulverter Zimmtsäure in 250 g auf 0° abgekühlte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,48 wurden 62 g Nitrosäuren erhalten, welche 65 Proc. p- und 18 Proc. o-Nitrozimmtsäureäther gaben. Bei Anwendung von Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht gaben 50 g Zimmtsäure 58 g gelber und stark nach Benzaldehyd riechender Nitrosäure, mit einer Ausbeute von 56 Proc. p-Aether und 25 Proc. o-Aether. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 wirkte nicht auf Zimmtsäure ein. Die Trennung der beiden Nitrosäuren geschah durch Ueberführung in die Aethyläther durch Sättigung der alkoholischen Lösung mit Salzsäure. Der *p-Nitrozimmtsäureäther* scheidet sich zuerst aus und stellt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol feine seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 137° dar; in der Mutterlauge ist aufser dem *o-Nitrozimmtsäureäther* — schönen bis 1 cm langen rhombischen Krystallen (3) vom Schmelzpunkt 42° — freie *o-Nitrozimmtsäure* vom Schmelzpunkt 232° enthalten, welche von beigemischtem Aether durch Schwefelkohlenstoff befreit werden kann. Die durch Kochen ihres Aethers mit ziemlich concentrirter Sodalösung erhaltene *p-Nitrozimmtsäure* schmolz bei 276° (uncorrigirt). Beide Nitrozimmtsäuren verbinden sich mit Brom viel schwieriger als Zimmtsäure, sie nehmen Brom nicht aus

(1) Ann. Chem. **212**, 122. — (2) Vgl. die mittlerweile erschienenen Abhandlungen über denselben Gegenstand von Tiemann und Oppermann, JB. f. 1880, 865; Baeyer, daselbst, 582. — (3) Haushofer, JB. f. 1879, 712.

Lösungen, sondern nur als Bromdampf auf. Dagegen verbinden sich die Aethyläther, in Schwefelkohlenstoff gelöst, leicht mit Brom, besonders beim Erwärmen. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs und Umkrystallisiren aus Alkohol bildet der *p-Nitrophenyldibrompropionsäureäther*, $C_6H_4(NO_2)CHBr-CHBr-CO_2C_2H_5$, schöne klinorhombische Säulen (1) vom Schmelzpunkt 110 bis 111°, die sich leicht in Aether, Petroleumäther, Chloroform, warmem Alkohol und Schwefelkohlenstoff lösen. *o-Nitrophenyldibrompropionsäureäther* bildet schwach gelbe, in denselben Lösungsmitteln sehr leicht lösliche klinorhombische Krystalle (1) vom Schmelzpunkt 71°. — Durch Behandlung von 1 Mol. (50 g) *p-Nitrophenyldibrompropionsäureäther* mit alkoholischer Lösung von 2 Mol. (15 g) Kalihydrat wurde ein Gemisch erhalten von 1) zwei isomeren *p-Nitromonobromzimmtsäuren* mit den Schmelzpunkten 205° (7 g) und 146° (1 g), 2) den *Aethyläthern* dieser beiden Säuren mit den Schmelzpunkten 93° (4 g) und 63° (10 g), 3) *p-Nitrophenylpropiolsäure* (1,3 g), 4) Spuren von p-Nitrophenylacetylen. Durch Anwendung von 3 Mol. Kalihydrat auf 1 Mol. des ursprünglichen Aethers wurde wesentlich p-Nitrophenylpropiolsäure gewonnen. Bezüglich der Trennung dieser Producte auf die Abhandlung verweisend, referiren wir nachstehend nur über deren Eigenschaften. *p-Nitrobromzimmtsäure*, $C_6H_4(NO_2)-C_2HBr-COOH$, vom Schmelzpunkt 205°, krystallisirt aus heißem Wasser in sehr feinen, schwach gelben Nädelchen, die sich in kaltem Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Ligroïn und Chloroform leicht, in Schwefelkohlenstoff sehr schwer lösen. Das *Baryumsalz*, $(C_9H_5BrNO_4)_2Ba$, bildet eine gelbliche krystallinische Masse; es zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in Nitrophenylacetylen, Brombaryum und Kohlensäure : $[C_6H_4(NO_2)C_2HBr-CO_2]_2Ba = 2\,C_6H_4(NO_2)C{\equiv}CH + BaBr_2 + 2\,CO_2$. Ihr *Aethyläther* bildet feine, schwach gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 93°. Die *isomere Säure* vom Schmelzpunkt 146° ist in Wasser leichter löslich, ihr *Baryumsalz* gleicht im Aeußeren

(1) Haushofer, JB. f. 1880, 864.

und im Verhalten dem vorbeschriebenen. Der *Aethyläther* bildet schöne, stark glänzende, durchsichtige rhombische Prismen (1), die bei 63° schmelzen und sich in kaltem Alkohol etwas leichter als die isomere Verbindung lösen. *p-Nitrophenylpropiolsäure*, $C_6H_4(NO_2)C{\equiv}C{-}COOH$, ist in Alkohol leicht löslich und hinterbleibt beim Verdunsten desselben als gelbe seideglänzende Masse; sie löst sich ferner in Wasser, schwer in Chloroform, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff, nicht in Ligroïn. Sie schmilzt bei 181° unter Zersetzung und Bildung eines Sublimates. Das *Kaliumsalz* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in wasserhaltigen spröden, dünnen, glashellen, rechteckigen Prismen. Beim Kochen mit Wasser oder Destilliren mit Wasserdampf zerfällt die Säure in Kohlensäure und *p-Nitrophenylacetylen*, $C_6H_4(NO_2)C{\equiv}CH$. Dieses scheidet sich aus dem Destillat in Flocken aus, welche bei 149° schmelzen und sich leicht in Alkohol, Aether u. s. w., sehr schwer in Wasser lösen. Es reagirt neutral und riecht eigenthümlich aromatisch, in ätherischer Lösung stechend. Mit ammoniakalischer Silber- und Kupferchlorürlösung zusammengebracht giebt es eine intensiv rothe *Kupfer-* und eine grünlichgelbe *Silberverbindung*; in der ätherischen Lösung bewirkt Natrium die Ausscheidung einer weifsen *Natriumverbindung*. — *o-Nitrophenyldibrompropionsäureäther* gab bei der Behandlung mit 3 Mol. Kalihydrat in Alkohol *o-Nitrophenylpropiolsäure*, $C_6H_4(NO_2)C{\equiv}C{-}COOH$ und *o-Nitrophenylacetylen*. Die durch fractionirte Fällung mit Schwefelsäure und Ueberführung in das Barytsalz von einer rothen Färbung befreite Säure hinterbleibt beim freiwilligen Verdunsten ihrer ätherischen Lösung als seideglänzende Masse, welche bei 157° unter Zersetzung schmilzt und sich ziemlich leicht in kaltem, leicht und unter Rothfärbung in heifsem Wasser löst. Sie ist ferner löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in Chloroform, kaum in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn. In alkalischer Lösung mit Eisenvitriol vermischt giebt sie ein Filtrat, aus dem sich an der Luft *Indigoblau* ausscheidet; letzteres entsteht auch bei ge-

(1) Haushofer, JB. f. 1881, 808.

lindem Erwärmen ihrer Lösung in kohlens. Natron mit Schwefelwasserstoffwasser. Durch Zinn und Salzsäure wird sie ebenfalls reducirt, aber ohne Bildung von Farbstoff. Mit Wasserdampf destillirt zerfällt die o-Nitrophenylpropionsäure in Kohlensäure und *o-Nitrophenylacetylen*, welches sich aus dem Destillat in feinen Nädelchen ausscheidet. Es riecht unangenehmer als die p-Verbindung, schmilzt bei 80° und ist in heifsem Wasser leicht löslich. Es liefert ebenfalls eine rothe *Kupfer-* und eine gelbe *Silberverbindung.* — Die beiden isomeren *Nitrophenyldibrompropionsäureäther* werden durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt; bei drei- bis viertägigem Erhitzen auf 120 bis 130° entstehen unter Austritt des Broms die betreffenden Nitrozimmtsäuren. Ebenso verhält sich die freie p-Nitrodibrompropionsäure.

V. B. Drewsen (1) hat ebenfalls eine Anzahl von *Derivaten der p-Nitrozimmtsäure*, zum Theil dieselben wie Müller (im vorigen Artikel) untersucht. Die Zimmtsäure wurde durch langsames Eintragen in 5 Thle. gut gekühlte Salpetersäure nitrirt; die Temperatur darf dabei bis 30° steigen. Die Trennung der beiden entstandenen Nitrosäuren geschah ebenfalls mit Hülfe der Aethyläther. Der *p-Nitrozimmtsäureäther*, welcher bei 138 bis 139° schmolz, wurde durch ein Gemisch gleicher Theile concentrirter Schwefelsäure, Eisessig und Wasser verseift; die *p-Nitrozimmtsäure* schmolz bei 288°. Mit flüssigem oder gasförmigem Brom verbindet sie sich zu *p-Nitrozimmtsäuredibromid*, $C_6H_4(NO_2)CHBr-CHBr-CO_2H$, welches durch Umkrystallisiren aus Eisessig in rhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 217 bis 218° erhalten wird. Diese Säure ist in Wasser ziemlich löslich, zersetzt sich aber bei längerem Kochen damit; in Alkohol und Aether ist sie leicht, in heifsem Eisessig ziemlich leicht, in Benzol schwer, in Ligroïn kaum löslich. Das *Calciumsalz*, $[C_9H_6Br_2(NO_2)O_2]_2Ca . 9^1/_2 H_2O$, krystallisirt aus kaltem Wasser in kreuzförmig durchwachsenen Nadeln, das *Baryumsalz* in schön ausgebildeten klinorhombischen Prismen

(1) Ann. Chem. **212**, 150.

(schnell aus dem Natriumsalz durch Chlorbaryum gefällt bildet es seideglänzende Fäden (?)). Das *Natriumsalz* ist in Wasser leicht löslich, wird aber durch überschüssige Natronlauge in schimmernden Blättchen gefällt. Sämmtliche Salze zersetzen sich beim Kochen mit Wasser. Bleibt das Natriumsalz mit überschüssiger Lauge einige Zeit stehen, so löst es sich darin wieder zu einer bräunlichen Flüssigkeit, welche nur die Natriumsalze von regenerirter p-Nitrozimmtsäure und p-Nitrophenylpropiolsäure enthält. Das *Dibromid des p-Nitrozimmtsäureäthers* wurde nicht durch Aetherificiren der Säure, aber durch directe Verbindung von p-Nitrozimmtsäureäther mit flüssigem Brom erhalten; durch Umkrystallisiren aus Alkohol konnte es nicht vollkommen gereinigt werden, der Schmelzpunkt schwankte zwischen 113 und 116°. *p-Nitrophenylpropiolsäure*, $C_6H_4(NO_2)C{\equiv}C{-}CO_2H$, wird aus demselben am besten dargestellt durch Zusatz von alkoholischem Kali zu der kochenden absolut-alkoholischen Lösung bis zur bleibenden alkalischen Reaction und der damit verbundenen plötzlichen Braunfärbung der Flüssigkeit, sofortige Verdünnung mit viel Wasser, Abfiltriren von etwa unzersetztem Aether und Ausfällung mit Säure. Die durch Ueberführung in den Aether und Verseifung desselben gereinigte Säure schmilzt bei 198° unter Bräunung und Gasentwickelung. Aus Alkohol krystallisirt sie in fettig anzufühlenden Nadeln, die sich leicht in heifsem Alkohol, Eisessig und Aether, schwer in Benzol, Chloroform und Wasser lösen. Das *Silbersalz*, $C_9H_4NO_4Ag$, ist ein gelbliches amorphes, schwer lösliches Pulver, das beim Erhitzen heftig verpufft und sich mit concentrirter Salpetersäure unter Feuererscheinung zersetzt. Das *Calciumsalz* krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, das *Baryumsalz* bildet schwer lösliche Nadeln. Der *Aethyläther* bildet sich zum Theil schon beim Lösen der Säure in Alkohol, wodurch der Schmelzpunkt derselben erniedrigt wird. In gewöhnlicher Weise bereitet bildet er lange flache Nadeln vom Schmelzpunkt 126°. Die *p-Nitrophenylpropiolsäure* absorbirt gasförmiges Brom unter Bildung eines nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 179 bis 180° schmelzenden *Dibromids*,

$C_6H_4(NO_2)CBr=CBr-CO_2H$, welches etwa gleiche Löslichkeitsverhältnisse wie das der p-Nitrozimmtsäure zeigt. Ein zweites Molekül Brom wird unter keinen Umständen aufgenommen. Ebenso wird das *Dibromid* des *p-Nitrophenylpropiolsäureäthers* erhalten, welches, aus Alkohol krystallisirt, bei 85 bis 86° schmilzt und sich wie das Dibromid des p-Nitrozimmtsäureäthers in Benzol, Chloroform und Eisessig leicht, in Ligroïn schwer löst. Durch Kochen mit Wasser zerfällt die p-Nitrophenylpropiolsäure auch nach Drewsen glatt in Kohlensäure und *p-Nitrophenylacetylen*, $C_6H_4(NO_2)C\equiv CH$, dessen Schmelzpunkt Er bei 152° findet. Auch die Kupfer- und Silberverbindung wird beschrieben. Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure oder besser einem Gemisch derselben mit $^1/_3$ Thl. Wasser auf 100° wird die p-Nitrophenylpropiolsäure unter Entwickelung von Kohlensäure theils in harzige Stoffe, theils in (50 Proc. der Theorie) *p-Nitroacetophenon*, $C_6H_4(NO_2)-CO-CH_3$, umgewandelt. Durch Krystallisiren aus Schwefelkohlenstoff, dann aus heifsem Wasser gereinigt, bildet dasselbe gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 80 bis 81°. Es ist ein indifferenter Körper; Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid, concentrirte Salzsäure reagiren nicht darauf, Phosphorchlorid erzeugt *p-Nitromonochlorstyrol*, $C_6H_4(NO_2)CCl=CH_2$ [$C_6H_4(NO_2)CO-CH_3 + PCl_5 = C_6H_4(NO_2)CCl_2-CH_3 + POCl_3$; $C_6H_4(NO_2)CCl_2-CH_3 = C_6H_4(NO_2)CCl=CH_2 + HCl$], welches nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids durch Wasserdampf übergetrieben wird. Es krystallisirt aus Ligroïn, worin es leicht löslich ist, in feinen hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 63 bis 64°, die sich in Wasser schwer, in den meisten anderen Lösungsmitteln leicht lösen. Durch Zinn und Salzsäure wird das Nitroacetophenon in *p-Amidoacetophenon*, $C_6H_4(NH_2)COCH_3$, übergeführt, welches aus dem salzs. Salze durch Natronlauge in glänzenden, bei 106° schmelzenden Blättchen gefällt wird. Dasselbe ist höchst krystallisationsfähig, aus siedendem Wasser schiefst es in langen fächerförmigen Krystallen an, die die ganze Flüssigkeit durchsetzen. Das *Platindoppelsalz*, $(C_8H_9NO)_2H_2PtCl_6$, bildet feine, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

A. Baeyer und F. Bloem (1) haben die *o-Amidophenylpropiolsäure* und ihre Derivate untersucht. Die Säure wurde nur auf folgendem Wege erhalten: o-Nitrophenylpropiolsäure (2) wird in überschüssigem Ammoniak gelöst, dazu allmählich eine gesättigte Lösung von 10 Thln. Eisenvitriol gefügt, während die Lösung stets ammoniakalisch gehalten wird. Der anfangs rothbraune Niederschlag wird zuletzt schwarzbraun. Die davon getrennte Flüssigkeit wird mit Salzsäure in ganz geringem Ueberschufs gefällt, die Fällung ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die *o-Amidophenylpropiolsäure*, $C_9H_7NO_2$, krystallisirt in mikroskopischen gelblichen Nadeln; sie ist in Wasser, Chloroform, Ligroïn, Benzol fast unlöslich, schwer löslich in Aether, etwas leichter in kaltem Alkohol. In heifsem Alkohol löst sie sich leicht, kann aber nur durch Verdunsten der Lösung und zwar stark verharzt und geröthet wieder gewonnen werden. Sie löst sich ferner in Salzsäure, Schwefelsäure, Eisessig und wird auch aus diesen Lösungen durch Wasser nicht gefällt. Langsam erhitzt zersetzt sie sich bei 123°, schnell erst bei 128 bis 130° unter stürmischer Kohlensäureentwickelung und Hinterlassung eines rothen Harzes. Wird die Säure kurze Zeit mit Kalilauge gekocht und dann Salzsäure zugesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit fuchsinroth; überschüssige Salzsäure zerstört die Färbung, Alkalien stellen sie wieder her. Beim Kochen mit Wasser wird die Amidosäure unter Bildung von Kohlensäure und o-Amidoacetophenon zersetzt. Die *Alkalisalze* sind äufserst leicht, das *Baryumsalz* ist etwas schwerer löslich. Das *Silbersalz* ist ein gelblichweifser, beim Erhitzen schwach verpuffender Niederschlag. Der in der gewöhnlichen Weise bereitete *Aethyläther* bildet gelbliche, bei 55° schmelzende Nadeln. Wird o-Amidophenylpropiolsäure mit verdünnter Salzsäure gekocht, so scheidet sich *γ-Chlorcarbostyril*, $C_9H_6NOCl = C_6H_4(-CCl{=}CH{-}C(OH){=}N-)$, in Flocken aus: $C_9H_7NO_2 + HCl = C_9H_6NOCl + H_2O$. Aus heifsem Alkohol krystallisirt dieses in seideglänzenden Nadeln, welche bei 246°

(1) Ber. 1882, 2147. — (2) JB. f. 1880, 583.

schmelzen und höher erhitzt unzersetzt sublimiren. In kaltem Wasser ist es nicht, in heifsem schwer löslich; es löst sich nicht in Ammoniak, aber in Natronlauge und wird aus der Lösung durch Kohlensäure wieder gefällt. Dasselbe Chlorcarbostyril bildet sich beim Erhitzen von *salzs. o-Amidophenylpropiolsäure* (kleine glänzende Prismen, die sich aus der Lösung der Amidosäure in concentrirter Salzsäure abscheiden und durch Wasser sofort zersetzt werden) auf 100° oder Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung. *γ-Bromcarbostyril* — farblose, bei 266° schmelzende Nadeln — wird ebenso durch Kochen der Amidsäure mit Bromwasserstoff, *γ-Jodcarbostyril* vom Schmelzpunkt 276° mittelst Jodwasserstoffsäure erhalten. Durch Einwirkung von Phosphorchlorid wird das γ-Chlorcarbostyril in ein *Dichlorchinolin*, $C_9H_5NCl_2$, übergeführt. Dasselbe schmilzt bei 67°, ist fast unlöslich in kaltem und heifsem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Es ist demnach von dem bisher bekannten (1) (wahrscheinlich α-β-) Dichlorchinolin verschieden und als *α-γ-Dichlorchinolin* C_6H_4(-CCl=CH-CCl=N-) anzusehen. *γ-Oxycarbostyril*, $C_9H_7NO_2 = C_6H_4$(-C(OH)=CH-C(OH)=N-), wurde bei dem Versuch erhalten, die o-Amidophenylpropiolsäure durch Behandlung mit Schwefelsäure in ein inneres Anhydrid überzuführen. Man löst die Amidosäure in 10 Thln. Schwefelsäure, erwärmt fünf Minuten lang auf 145°, kühlt ab und verdünnt mit 2 Vol. Wasser, worauf sich der neue Körper ausscheidet. Er wird durch Waschen mit kaltem, dann mit siedendem Wasser, darauf durch wiederholtes Lösen in Soda und Fällen mit Essigsäure gereinigt. Das γ-Oxycarbostyril krystallisirt in farblosen Nadeln, welche noch nicht bei 320° schmelzen und höher erhitzt fast unzersetzt sublimiren (Unterschied von der isomeren Amidophenylpropiolsäure). Es ist in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich, selbst in siedendem Alkohol kaum löslich, leicht jedoch in einem Gemenge von Alkohol und Salzsäure; in Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich und wird durch Wasser wieder gefällt, es löst

(1) JB. f. 1879, 782.

sich auch in kohlens., jedoch nicht in essigs. Natron. Eine durch Kochen mit 250 Thln. Wasser und überschüssigem Baryumcarbonat hergestellte Lösung giebt, mit Silbernitrat versetzt, weiße Nadeln des *Silbersalzes* $C_9H_6NO_2Ag$, welches beim Erhitzen *nicht* verpufft. Durch Phosphorchlorid wird das γ-Oxycarbostyril in obiges, bei 67° schmelzendes Dichlorchinolin übergeführt; es ist hiernach sowie nach seinen sonstigen Eigenschaften verschieden von dem von Friedländer und Ostermaier (1) bei der Reduction des o-Nitrozimmtsäureäthers erhaltenen Oxycarbostyril. — Wird o-Amidophenylpropiolsäure mit concentrirter Schwefelsäure kurze Zeit auf 200 bis 220° erhitzt, so scheidet Wasser eine in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem sehr leicht lösliche, bei 280° schmelzende *Oxycarbostyrilsulfosäure* $C_9H_7NO_5S$ ab. Die Seitenketten der o-Amidophenylpropiolsäure schließen sich nach Vorstehendem, im Gegensatz zum Verhalten der o-Amidozimmtsäure und -hydrozimmtsäure, nicht ohne gleichzeitige Anlagerung von HCl, HBr, HJ oder H(OH) an die dreifach gebundenen Kohlenstoffatome zu einem Ringe zusammen. — o-Amidophenylpropiolsäure liefert, im Dampfstom destillirt, neben etwas o-Amidoacetylen *o-Amidoacetophenon* gemäß der Gleichung $C_6H_4(NH_2)C{\equiv}C{-}CO_2H + H_2O = C_6H_4(NH_2)CO{-}CH_3 + CO_2$. Der größere Theil der Amidosäure verharzt jedoch. Eine bessere Darstellung des Amidoacetophenons ist folgende (2). 1 Thl. o-Amidophenylacetylen wird langsam in ein kaltes Gemenge von 4 Thln. Wasser und dem dreifachen Volum desselben reiner concentrirter Schwefelsäure eingetragen, nach 1 bis 1$^1/_2$ Stunden mit Wasser verdünnt, mit überschüssiger Soda versetzt, mit Wasserdampf destillirt und mit Aether ausgezogen. Das o-Amidoacetophenon ist ein dickflüssiges Oel von basischen Eigenschaften, an der Luft beständig und fast unzersetzt zwischen 242 und 252° destillirend. In der Verdünnung riecht es süßlich, concentrirt stechend. Das *schwefels.* und *salz. Salz* kry-

(1) JB. f. 1881, 811; dieser JB. S. 610. — (2) Vgl. Friedel und Balsohn, JB. f. 1881, 354.

stallisiren aus Wasser in Prismen und sind in Alkohol sehr leicht löslich. Das salzs. Salz, $C_8H_9NO . HCl$, zersetzt sich bei 168° unter Gasentwickelung; ein mit seiner wässerigen Lösung und vorher mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn färbt sich beim Trocknen intensiv orangeroth. Das *Platindoppelsalz*, $(C_8H_9NO . HCl)_2PtCl_4$, ist in Wasser schwer löslich und zersetzt sich beim Erwärmen damit. *Acetyl-o-amidoacetophenon*, $C_{10}H_{11}NO_2$, wird durch Digestion der Base mit Essigsäureanhydrid und Fällung mit Wasser als ein Oel erhalten, das bald erstarrt. Es bildet farblose, bei 76° schmelzende Nadeln, leicht löslich in Aether und Alkohol, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff. In kaltem Wasser löst es sich schwer, viel leichter in heißem; aus der heißen Lösung scheidet es sich zuerst ölig, aus der kalten bei längerem Stehen in zolllangen vierseitigen Prismen ab.

A. Baeyer (1) theilt vorläufig mit, daß nach Versuchen von Perkin jun. *Phenylpropiolsäureäther* sich gegen englische Schwefelsäure wie p-Nitrophenylpropiolsäure (2), Phenylacetylen (3) und Amidophenylacetylen (2) verhält, d. h. unter Umwandlung der Gruppe C≡C durch Wasseraufnahme in $CO-CH_2$, in *Benzoylessigäther* $C_6H_5-CO-CH_2-CO_2C_2H_5$ übergeht. Derselbe scheidet sich beim Aufgießen der schwefels. Lösung auf Eis als ein Oel ab, welches sich in verdünnten Alkalien löst und durch Säuren wieder unverändert abgeschieden wird, jedoch bei längerem Verweilen in der alkalischen Lösung unter Bildung einer in Aether löslichen, schön krystallisirenden Säure verseift wird. Die alkoholische Lösung derselben giebt mit Eisenchlorid eine prachtvoll violette Färbung; beim Kochen zerfällt sie unter Bildung eines wie Aceton riechenden Oeles. Die verdünnte alkalische und mit Natriumnitrit versetzte Lösung giebt nach abwechselndem Ansäuern und Alkalisiren einen farblosen krystallinischen Körper, der wohl dem Nitrosoacetessigäther entspricht.

(1) Ber. 1882, 2705. — (2) Vgl. den vorigen Artikel. — (3) Friedel und Balsohn, JB. f. 1881, 354.

G. Ebert (1) hat die isomeren Säuren *Aethylcumarinsäure* (α-Aethyl-o-oxyphenylacrylsäure von Perkin (2)) und *Aethylcumarsäure* (β-Aethyl-o-oxyphenylacrylsäure Perkin) vergleichend untersucht. Zunächst wurde das Verhalten des Cumarins gegen Basen untersucht. Kaltes Barytwasser löst das Cumarin nicht oder äufserst langsam, kochendes ziemlich schnell; die Lösung scheidet beim Erkalten nichts aus, giebt auch an Aether nichts ab, durch Säuren, selbst Kohlensäure, wird sofort Cumarin ausgeschieden. Erst bei viel längerem Kochen bildet sich o-Cumarsäure. Kohlens. Baryt ist ohne Wirkung auf Cumarin. In kalter kohlens. Alkalilösung löst sich das Cumarin nicht, beim Kochen mit 1 Mol. Alkalicarbonat löst es sich leicht (mit $^1/_2$ Mol. unvollständig) zu einer bräunlichgelben Flüssigkeit. Aether entzieht derselben nur Spuren von Cumarin, Säuren scheiden sofort Cumarin ab; eingedampft giebt sie einen Rückstand, der sich bis auf einen Rest von Kaliumcarbonat in kochendem absolutem Alkohol löst, die alkalische Lösung hinterläfst im Exsiccator nur ein Gemenge von Cumarin und Kaliumcarbonat. Eine kalte alkoholische Lösung von Natriumäthylat scheint auf Cumarin nicht einzuwirken; nach mehrstündigem Kochen und Verdampfen bleibt eine syrupdicke Masse, die durch Aether fest wird, ohne Cumarin abzugeben, in Wasser leicht löslich ist und mit Säuren Cumarin abscheidet; bei noch längerem Erwärmen bildet sich langsam cumars. Natron. Zur Darstellung von *Aethylcumarinsäure*, $C_6H_4(OC_2H_5)-CH=CH-COOH$, werden am besten gleiche Moleküle Cumarin, Natriumäthylat und Aethyljodid drei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, der Alkohol abdestillirt, der krystallinische Rückstand in Wasser gelöst, durch Schütteln mit Aether gereinigt, dann angesäuert. Die ausgeschiedene Säure wird durch Lösen in kalter verdünnter Sodalösung von unverändertem Cumarin befreit. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grofsen glänzenden Tafeln vom Schmelzpunkt 101 bis 102°, die sich in Wasser, selbst kochendem, schwer lösen. Durch Destillation (330°) oder

(1) Fittig, Ann. Chem. **216**, 139. — (2) JB. f. 1881, 827.

längeres Erhitzen auf höhere Temperatur verwandelt sie sich in die isomere Aethylcumarsäure und ein indifferentes Oel. Das *Calciumsalz,* $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ca . 2 H_2O$, krystallisirt aus heifsem Wasser in glänzenden Nadeln; 100 g bei 21° gesättigter Lösung enthalten 2,15 g wasserfreies Salz. Das *Baryumsalz,* $(C_{11}H_{11}O_3)_2 Ba . 2 H_2O$, ist in Wasser sehr leicht löslich und wird daher besser aus heifsem Alkohol, in dem es ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt; es bildet alsdann sehr feine lange seideglänzende Nadeln, die sich in kaltem Alkohol schwer lösen. *Aethylcumarsäure* wurde durch Erhitzen von 1 Mol. o-Cumarsäure (1) mit 1 Mol. Natrium, in überschüssigem Alkohol gelöst, und 2 Mol. Aethyljodid auf dem Wasserbade und Verseifung des entstandenen Aethers dargestellt. Sie bildet, aus heifsem Wasser krystallisirt, sehr feine glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 132 bis 133°, sehr schwer in kaltem, schwer in heifsem Wasser löslich. Das *Calciumsalz*, $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ca . 2 H_2O$, scheidet sich aus heifser wässeriger Lösung in grofsen harten Nadeln, aus verdünnterer in kugelförmig gruppirten verfilzten Nadeln aus. 100 g der bei 21° gesättigten Lösung enthalten 0,43 g wasserfreies Salz. Das *Baryumsalz*, $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ba . 4 H_2O$, krystallisirt aus Wasser in warzenförmig gruppirten glänzenden Krystallen. Es ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem mäfsig löslich, aufserordentlich leicht in Alkohol; die letztere Lösung trocknet zu einem Gummi ein, der erst später strahlig-krystallinisch erstarrt. Die beiden Säuren sind somit auch in ihren Salzen durchaus verschieden. Dagegen gaben sie bei der Oxydation, Wasserstoff- und Bromanlagerung identische Producte. 1. *Oxydation.* Chromsäuremischung oxydirt die Säuren vollständig zu Kohlensäure und Wasser, Kaliumpermanganat führt beide in *Aethylsalicylaldehyd* (Siedepunkt 246 bis 248°) oder bei gröfserer Menge in *Aethylsalicylsäure* über. 2. Natrium-

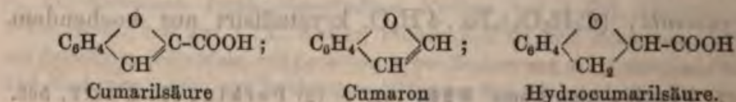
(1) Gewonnen durch vierstündiges Kochen von 1 Thl. Cumarin mit 2 Thl. Kalihydrat aus 1 Thl. Wasser, Eindampfen bis zum Schäumen, Fällen mit Salzsäure, Behandeln mit Sodalösung zur Entfernung von Cumarin, Fällen und Umkrystallisiren aus kochendem Wasser. Schmelzpunkt 200 bis 202°.

amalgam führte beide Säuren in wässeriger Lösung in *Aethylmelilotsäure*, $C_6H_4(OC_2H_5)-CH_2-CH_2-COOH$, über. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser oder verdünntem Alkohol in langen, glänzenden, bei 80 bis 81° schmelzenden Nadeln. Das *Baryumsalz*, $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ba$, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich; aus ersterem krystallisirt es in kleinen Nadeln, aus heifsem absolutem Alkohol in warzenförmig gruppirten kleinen Nadeln. Das *Calciumsalz*, $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ca . 2 H_2O$, krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen glänzenden Nadeln, aus verdünnterer Lösung in sehr grofsen glänzenden prismatischen Krystallaggregaten. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem mäfsig löslich. Durch Aethyliren der Melilotsäure wurde dieselbe Säure erhalten. 3. Durch Addition von Brom in Schwefelkohlenstofflösung wurden beide Säuren in ein bei 155° unter Zersetzung schmelzendes *Dibromid*, $C_{11}H_{12}Br_2O_3$, übergeführt, das aus warmem Schwefelkohlenstoff in kleinen guten Krystallen erhalten wird. 100 g der Schwefelkohlenstofflösung enthielten bei 18° 1,013 resp. 1,040 g gelöst. Ebenso wurde auch aus *Methylcumarinsäure* und *Methylcumarsäure* durch Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstoff- oder Chloroformlösung im Widerspruch mit den Angaben Perkin's (a. a. O.) ein und dasselbe, bei 162° unter Zersetzung schmelzendes *Dibromid* erhalten; 100 g der Chloroformlösung von 17° enthielten 2,5 resp. 2,8 g gelöst. — Die besprochene *Isomerie* findet in den gebräuchlichen Constitutionsformeln keinen Ausdruck mehr.

R. Fittig und G. Ebert (1) stellten die *Cumarilsäure*, $C_9H_6O_3$ (2), direct aus dem Cumarindibromid, dessen Schmelzpunkt Sie an grofsen prismatischen, aus Schwefelkohlenstoff gewonnenen Krystallen bei 105° fanden, durch allmähliches Eintragen in überschüssige heifse alkoholische Kalilösung dar. Sie krystallisirte aus verdünntem Alkohol in Nadeln, schmolz bei 190 bis 191° und siedete fast unzersetzt bei 310 bis 315°. Das *Baryumsalz*, $(C_9H_5O_3)_2Ba . 4 H_2O$, krystallisirt aus kochendem

(1) Fittig, Ann. Chem. 216, 162. — (2) Perkin, JB. f. 1872, 566.

Wasser in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen, das *Calciumsalz*, $(C_9H_5O_3)_2Ca . 3H_2O$, in kleinen Nadeln, das *Silbersalz*, $C_9H_5O_3Ag$, läfst sich ebenfalls daraus umkrystallisiren. Kaliumpermanganat oxydirt die Cumarilsäure vollständig zu Kohlensäure resp. Ameisensäure und Wasser, schmelzendes Kalihydrat spaltet sie in Salicylsäure und Essigsäure. Die Cumarilsäure verbindet sich nicht mit Brom, dagegen mit Wasserstoff zu *Hydrocumarilsäure*, $C_9H_8O_3$. Diese, vermittelst Natriumamalgam erhalten, krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen, die sich in Wasser ziemlich, in Alkohol und Aether sehr leicht lösen. Mit Wasserdämpfen ist sie leichter flüchtig als Cumarilsäure. Sie schmilzt bei 116,5° und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 298,5 bis 300,5°. Das *Baryumsalz*, $(C_9H_7O_3)_2Ba . 2H_2O$, bildet kleine, in Wasser leicht lösliche Tafeln, ebenso das in der Wärme sehr leicht lösliche *Calciumsalz*, $(C_9H_7O_3)_2Ca . 2H_2O$. Das *Silbersalz*, $C_9H_7O_3Ag$, krystallisirt aus siedendem Wasser, in dem es sehr schwer löslich ist, in kleinen glänzenden lichtbeständigen Krystallen. Der *Aethyläther*, $C_9H_7O_3-C_2H_5$, ist fest, schmilzt bei 23° und siedet bei 273°. Er ist in Natronlauge unlöslich, wird aber dadurch allmählich schon in der Kälte verseift. Essigsäureanhydrid ist ohne Einwirkung auf den Aether, er enthält demnach kein Phenolhydroxyl. — Beim Erhitzen mit Kalk zersetzt sich die Cumarilsäure glatt in *Cumaron* C_8H_6O und Kohlensäure. Das Cumaron ist ein farbloses, bei 168,5 bis 169,5° siedendes, bei —18° nicht erstarrendes Oel, unlöslich in Wasser, in dem es untersinkt, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Es ist in Natronlauge unlöslich, demnach kein Phenol. Mit Brom verbindet es sich zu einem bei 86° schmelzenden *Cumarondibromid*, $C_8H_6Br_2O$, welches sich nach einigen Tagen zersetzt. Hydrocumarilsäure giebt beim Destilliren mit Kalk gewöhnliches Phenol. Die beschriebenen Thatsachen führen zu nachstehenden, noch zu bestätigenden Formeln :



Cumarilsäure Cumaron Hydrocumarilsäure.

R. Gifsmann (1) hat das Verhalten des *Durols* gegen *Oxydationsmittel* untersucht. Die Darstellung des Durols aus Dibromxylol wird eingehend beschrieben. Durch ein Gemisch von chroms. Kali und Schwefelsäure wird Durol in der Wärme vollständig zu Kohlensäure, Essigsäure und Wasser oxydirt, ebenso durch überschüssige, in Eisessig gelöste Chromsäure. Dagegen entsteht durch Einwirkung der annähernd berechneten, in Eisessig gelösten Quantität Chromsäure die von Jannasch (2) beschriebene *Durylsäure*. Die Reaction beginnt schon in der Kälte und wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendigt. Das *Baryumsalz* derselben, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ba . 7 H_2O$, krystallisirt in grofsen, klaren, über Schwefelsäure verwitternden Tafeln und Prismen. Das *Calciumsalz*, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca . 2 H_2O$, scheidet sich beim Eindampfen seiner Lösung in der Siedehitze bis zu einer bestimmten Concentration ganz plötzlich so gut wie vollständig in compacten klaren Prismen ab (sehr charakteristische Reaction); bei langsamer Krystallisation in der Kälte bilden sich dagegen Krystallwarzen. Mehrbasische Säuren wurden bei der Oxydation des Durols mit Chromsäure niemals beobachtet. *Dinitrodurylsäure*, $C_{10}H_{10}(NO_2)_2O_2$, wird durch Lösen von Durylsäure in 10 Thln. starker Salpetersäure und Eingiefsen in Wasser als flockiger Niederschlag erhalten. Durch Destilliren mit Wasserdämpfen von einer flüchtigen Beimischung (Nitrotrimethylbenzol?) befreit und aus dem mehrmals umkrystallisirten Kalksalz abgeschieden, bildet sie ein gelbliches amorphes Pulver vom Schmelzpunkt 205°, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, sehr leicht in Aether, Chloroform und Benzol. Aus diesen Lösungsmitteln scheidet sie sich amorph aus, dagegen bilden sich aus der heifsen Lösung in verdünntem Alkohol grofse klare Prismen, welche beim Wiederauflösen zunächst schmelzen, an der Luft schnell trübe werden und in amorphes Pulver zerfallen und demgemäfs als eine Verbindung der Säure mit Krystallalkohol anzusehen sind. Das *Calcium-*

(1) Ann. Chem. **216**, 200. — (2) JB. f. 1870, 700; dort Cumylsäure genannt.

salz, $[C_{10}H_9(NO_2)_2O_2]_2Ca . 3 H_2O$, bildet glänzende, strahlenförmig vereinigte Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem; es explodirt beim Erhitzen. Das *Baryumsalz*, $[C_{10}H_9(NO_2)_2O_2]_2Ba . 3 H_2O$, stellt feine seideglänzende, hell pfirsichblüthrothe Nadeln dar, die sich ziemlich leicht in Wasser lösen. — Durch Einfliefsen von 2 Mol. in Eisessig gelöstem Brom in eine eben solche kalte Lösung von 1 Mol. Durol und zwölfstündiges Stehen entsteht ein Gemisch von Mono- und Dibromdurol. Das durch Wasser ausgefällte Gemisch wird mit Wasserdampf behandelt, mit welchem sich das *Monobromdurol*, $C_6HBr(CH_3)_4$, verflüchtigt. Dieses krystallisirt aus heifsem Alkohol in dünnen glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 61°, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, in Aether und Benzol.

R. Meyer und E. Müller (1) haben die Synthese von *Cuminsäure* und *Propylbenzoësäure* durch Behandlung von Isopropyl- resp. Propylbrombenzol mit Natrium und Kohlensäure ausgeführt. Das nöthige *Isopropylbromid* wurde durch Einwirkung von Brom auf Isopropyljodid gewonnen (wobei es unter Abscheidung von Jod als Hauptproduct entsteht (2)) und mit Benzol vermischt auf Aluminiumbromid getropft. Das so gewonnene Cumol (Isopropylbenzol), welches eine Sulfosäure gab, deren Baryumsalz der Formel $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba . H_2O$ entsprach, wurde nach Jacobsen (3) bromirt; das p-Bromcumol gab mit Natrium und Kohlensäure eine bei 116 bis 117° schmelzende Cuminsäure, welche auch in den übrigen Eigenschaften mit der gewöhnlichen Cuminsäure übereinstimmte. Dagegen gab Cumol, welches durch Destillation von Cuminsäure mit Kalk gewonnen war, bei derselben Behandlung eine Cuminsäure, welche ungeachtet aller Reinigungsverfahren constant bei 110° schmolz, in den sonstigen Eigenschaften aber ebenfalls mit dem Ausgangsmaterial übereinstimmte. *p-Brompropylbenzol*

(1) Ber. 1882, 496, 698, 1903. — (2) Auch Chlor zersetzt das Isopropyljodid unter Bildung von *Isopropylchlorid*, nicht aber das Isopropylbromid. — (3) JB. f. 1879, 370.

wurde bereitet durch Einwirkung der berechneten Menge Brom auf mit Jod versetztes, durch Eis gekühltes synthetisches Normalpropylbenzol; es ist eine dem p-Bromcumol gleichende Flüssigkeit vom Siedepunkt 220°. Die daraus erhaltene Säure schmolz bei 140° und erwies sich somit als *p-Normalpropylbenzoësäure* (1). Die Cuminsäure ist demnach als *p-Isopropylbenzoësäure*, $C_6H_4[CH(CH_3)_2]_{[1]}(COOH)_{[4]}$, anzusehen. Bei dem Versuch, Propylbenzoësäure durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Mischung von p-Brompropylbenzol und Chlorkohlensäureäther zu gewinnen, wurde als Hauptproduct *p-Quecksilberdipropylbenzol*, $(C_6H_4 . C_3H_7)_2Hg$, erhalten. Dasselbe entsteht auch ohne den Chlorkohlensäureäther und bildet schön glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 109°.

E. Lippmann (2) stellte aus der früher (3) beschriebenen *Dinitrocuminsäure* durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure *Diamidocuminsäure* dar. Dieselbe krystallisirt aus Aether in gelblichen Blättchen oder als braunes Pulver vom Schmelzpunkt 192°. Die aus Wasser krystallisirte Säure entspricht der Formel $C_6H_2(NH_2)_2(C_3H_7)CO_2H . H_2O$ und wird bei 110° wasserfrei. Sie ist in kochendem Wasser, Alkohol und Aether, sowie auch in Alkalien und Säuren löslich; mit letzteren bildet sie unbeständige Salze. Das *salzs. Salz*, $C_{10}H_{14}N_2O_2 . HCl . H_2O$, bildet grofse hellbraune Prismen, die sich leicht in Wasser, schwer in Salzsäure lösen. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_{13}N_2O_2Ag . H_2O$, ist ein weifser käsiger Niederschlag, der sich am Lichte zersetzt. Durch Einwirkung von Stickstoffoxyd auf die Amidosäure konnte eine Dioxysäure nicht erhalten werden.

Alexéeff und Kissel (4) beschreiben die *Azocuminsäure* als schöne dunkelrothe, in Alkohol lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 262°, ihren *Aethyläther* als rothe, bei 62° schmelzende Krystalle. Das *Natriumsalz* scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in orangerothen, seideglänzenden Nadeln aus.

(1) Paternò und Spica, JB. f. 1877, 378; Körner, JB. f. 1878, 394. — (2) Ber. 1882, 2144. — (3) JB. f. 1879, 559. — (4) Bull. soc. chim. [2] 38, 552 (Corresp.).

H. W. Jayne (1) berichtet ausführlich über die beim Erhitzen von Benzaldehyd mit bernsteins. Natron und Essigsäureanhydrid entstehenden Säuren (2). Die beste Ausbeute wird bei 3- bis 4stündigem Erhitzen auf 125 bis 130° erhalten (50 g Benzaldehyd gaben 40 g Säure, wovon 20 Proc. Isophenylcrotonsäure). Die Säure $C_{11}H_{10}O_4$, welche *Phenylparaconsäure* genannt wird, bildet immer das Hauptproduct; sie entsteht fast ausschliefslich bei 15- bis 20stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade. Die Reactionsmasse wird mit siedendem Wasser ausgezogen, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt (sie enthält dann noch phenylparacons. Natron), die ätherische Lösung wiederum mit Sodalösung und das aus letzterer durch Salzsäure abgeschiedene Säuregemisch trocken mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Derselbe löst die Isophenylcrotonsäure leicht, die Phenylparaconsäure nicht auf. Zimmtsäure wird niemals erhalten. Die *Isophenylcrotonsäure*, $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5-CH=CH-CH_2-CO_2H$, krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in kurzen prismatischen Krystallen, schmilzt bei 86° und siedet fast unzersetzt bei 302°. In heifsem Wasser ist sie schwer, in kaltem kaum löslich. Das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_9O_2)_2Ba \cdot 3H_2O$, bildet schöne, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Das *Calciumsalz*, $(C_{10}H_9O_2)_2Ca$, ist sehr leicht löslich und bildet, auf dem Wasserbade verdampft, eine gummiartige Masse, freiwillig verdunstet fächerförmig vereinigte Nadeln. Durch Behandlung mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure wird die freie Säure in Phenylbrombuttersäure, $C_{10}H_{11}BrO_2 = C_6H_5-CHBr-CH_2-CH_2-COOH$, umgewandelt; dieselbe schmilzt bei 69°, zerfällt aber, in einer Schale kurze Zeit auf 55 bis 60° erhitzt, in Bromwasserstoff und Phenylbutyrolacton. Mit einer verdünnten Sodalösung zersetzt sich die Phenylbrombuttersäure augenblicklich, beim Kochen mit Wasser in kurzer Zeit fast ganz glatt in Bromwasserstoff und *Phenylbutyrolacton* (3), $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5-CH(\overline{O)-CH_2-CH_2-C}O$;

(1) Fittig, Ann. Chem. **216**, 97. — (2) JB. f. 1881, 837. — (3) Vgl. Pechmann, diesen JB. S. 963.

letzteres scheidet sich bei dem ersten Verfahren als Oel ab und wird im zweiten durch Alkalisiren mit Soda und Schütteln mit Aether gewonnen. Durch Destillation gereinigt erstarrt es und schmilzt bei 37°, siedet bei 306°, ist etwas löslich in kochendem Wasser, nicht in kaltem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Aus Alkohol krystallisirt es in langen flachen Nadeln, aus Schwefelkohlenstoff in schönen sechsseitigen Tafeln. Diese gehören nach Grünling zum rhombischen System. a : b : c = 0,6106 : 1 : 0,426. Combination : P(111), ∞P2̆(120), ∞P∞̄ (100), ∞P∞̆(010), 1/2P∞̆(012), 0P(001). Winkel (111) : (1̄1̄1) = 38°31′, (111) : (1̄11) = 65°24′. Krystalle meist tafelförmig nach ∞P∞̆, zuweilen prismatisch nach ∞P2̆. Vollkommen spaltbar nach 0P. Optische Axenebene ∞P∞̆. Das Lacton riecht angenehm aromatisch, ist leicht mit Wasserdämpfen flüchtig, für sich schon bei 100°. Beim Kochen mit Basen liefert es Salze der *Phenyloxybuttersäure*, $C_{10}H_{12}O_3$ = C_6H_5–CH(OH)–CH_2–CH_2–COOH. Das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ba$, ist eine spröde, gummiartige, in Alkohol ziemlich, in Wasser sehr leicht lösliche Masse, das *Silbersalz*, $C_{10}H_{11}O_3Ag$, ein unlöslicher lichtbeständiger Niederschlag. Die freie Säure (1) ist viel beständiger als die übrigen, dem Lactonen entsprechenden Oxysäuren. Sie wird durch Zersetzen der kalten Lösung des Baryumsalzes mit Salzsäure und Ausziehen mit Aether dargestellt und krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in flachen durchsichtigen Krystallen vom Schmelzpunkt 75°. Auch aus Alkohol und mäfsig warmem Wasser läfst sie sich umkrystallisiren, beginnt aber trocken bei 65 bis 70°, in wässeriger Lösung über 80° sich in Lacton und Wasser zu zersetzen; sehr schnell erfolgt die Spaltung durch ganz verdünnte Salzsäure. Die Säure löst sich in Sodalösung klar auf; die sofortige Abscheidung des Lactons beim Uebergiefsen der Phenylbrombuttersäure mit Sodalösung beweist daher, dafs nicht etwa vorübergehend die Oxysäure entsteht. *Phenyldibrombuttersäure*, $C_{10}H_{10}Br_2O_2$ = C_6H_5–CHBr–CHBr–CH_2–CO_2H, wird durch Vermischen und Verdunsten mit

(1) Vgl. Burcker, diesen JB. S. 961.

Eis gekühlter Lösungen von Isophenylcrotonsäure und Brom in krystallinischen, bei 138° schmelzenden Krusten gewonnen; Natriumamalgam führt sie fast vollständig in Phenylbutyrolacton resp. phenyloxybutters. Natron über. *Phenylbuttersäure*, $C_{10}H_{12}O_2$ $= C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$, kann aus dem Lacton nicht, aus der Isophenylcrotonsäure nur durch sehr anhaltende Behandlung mit Natriumamalgam gewonnen werden. Sie krystallisirt aus warmem Wasser, in dem sie ziemlich leicht löslich ist, in langen flachen Blättern. Sie schmilzt bei 47,5° und siedet bei etwa 290°. Das sehr leicht lösliche *Calciumsalz*, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca$, wurde nur amorph, das *Baryumsalz* in dünnen ovalen (?) Blättern erhalten. Beide zersetzen sich schon bei 100°. — Die *Phenylparaconsäure*, $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5{-}CH(O){-}CH(COOH){-}CH_2{-}CO$, krystallisirt aus heifsem Wasser in langen glänzenden Nadeln, die bei 99° schmelzen und $^1/_4$ Mol. Wasser zu enthalten scheinen; denn bei 100° erleiden sie einen entsprechenden Gewichtsverlust und schmelzen nun bei 109°. Die Säure ist in Wasser leichter löslich als Isophenylcrotonsäure, sehr leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, nicht in Schwefelkohlenstoff. Von den Salzen der Reihe $C_{11}H_9MeO_4$ werden beschrieben : das *Baryumsalz*, $(C_{11}H_9O_4)_2Ba \cdot 3\,H_2O$, glänzende, in Wasser leicht lösliche Krystalle; das *Calciumsalz*, $(C_{11}H_9O_4)_2Ca \cdot 2\,H_2O$, leicht lösliche farrnkrautartige Krystalle, welche ein Molekül H_2O oberhalb 130° verlieren, das zweite unter Zersetzung und bei 140° in *isophenylcrotons. Calcium* übergehen; und das *Silbersalz*, $C_{11}H_9O_4Ag$, ein weifser flockiger Niederschlag. Von den Salzen der Reihe $C_{11}H_{10}Me_2O_5$ oder den *phenylitamalsauren* : das *Baryumsalz*, $C_{11}H_{10}O_5Ba \cdot 2\,H_2O$, kleine vierseitige, in heifsem und kaltem Wasser schwer lösliche Tafeln; das in Wasser sehr wenig lösliche *Calciumsalz*, $C_{11}H_{10}O_5Ca$, das nicht krystallisirt erhalten wurde, und das *Silbersalz*, $C_{11}H_{10}O_5Ag_2$, ein flockiger, beim Umschütteln krystallinisch werdender Niederschlag. Die freie *Phenylitamalsäure* ist nicht existenzfähig. Beim Erhitzen über 150° zerfällt die Phenylparaconsäure in Kohlensäure und ein Gemisch von wenig Phenylbutyrolacton mit mehr Isophenyl-





